

SÉRIE : B

N° D'ORDRE 169

N° DE SÉRIE : 100

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Marcel POULAIN

Contribution à l'étude des fluorozirconates des éléments de
transition 3d et 4f. Relation avec le type structural ReO_3

Soutenue le 7 Avril 1973 devant la Commission d'Examen

M. J. FRIGENT

Président

M. P. HAGENMULLER

M. R. COLLONGUES

M. D. GRANDJEAN

M. J. LUCAS

Examineurs

SÉRIE : B

N° D'ORDRE 169

N° DE SÉRIE : 100

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Marcel POULAIN

Contribution à l'étude des fluorozirconates des éléments de
transition 3d et 4f. Relation avec le type structural ReO_3

Soutenue le 7 Avril 1973 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT

Président

M. P. HAGENMULLER

M. R. COLLONGUES

M. D. GRANDJEAN

M. J. LUCAS

}
Examineurs

1784
1785
1786

1787

1788
1789
1790

1791
1792
1793



1794
1795
1796

1797
1798

1799

1800

1801

1802

1803

1804

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECO A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J. C.
M. MIGNOT A.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. NEDELEC J. C.
M. VERJUS J. P.
M. TRILLING L.
M. FERRAND D.
M. GUIVARC'H Y.
M. KEANE M. (M. C. associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J. Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST

M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P. Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M. A.

Chimie

M. VENE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. MARTIN G.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.
M. TOUFFET

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

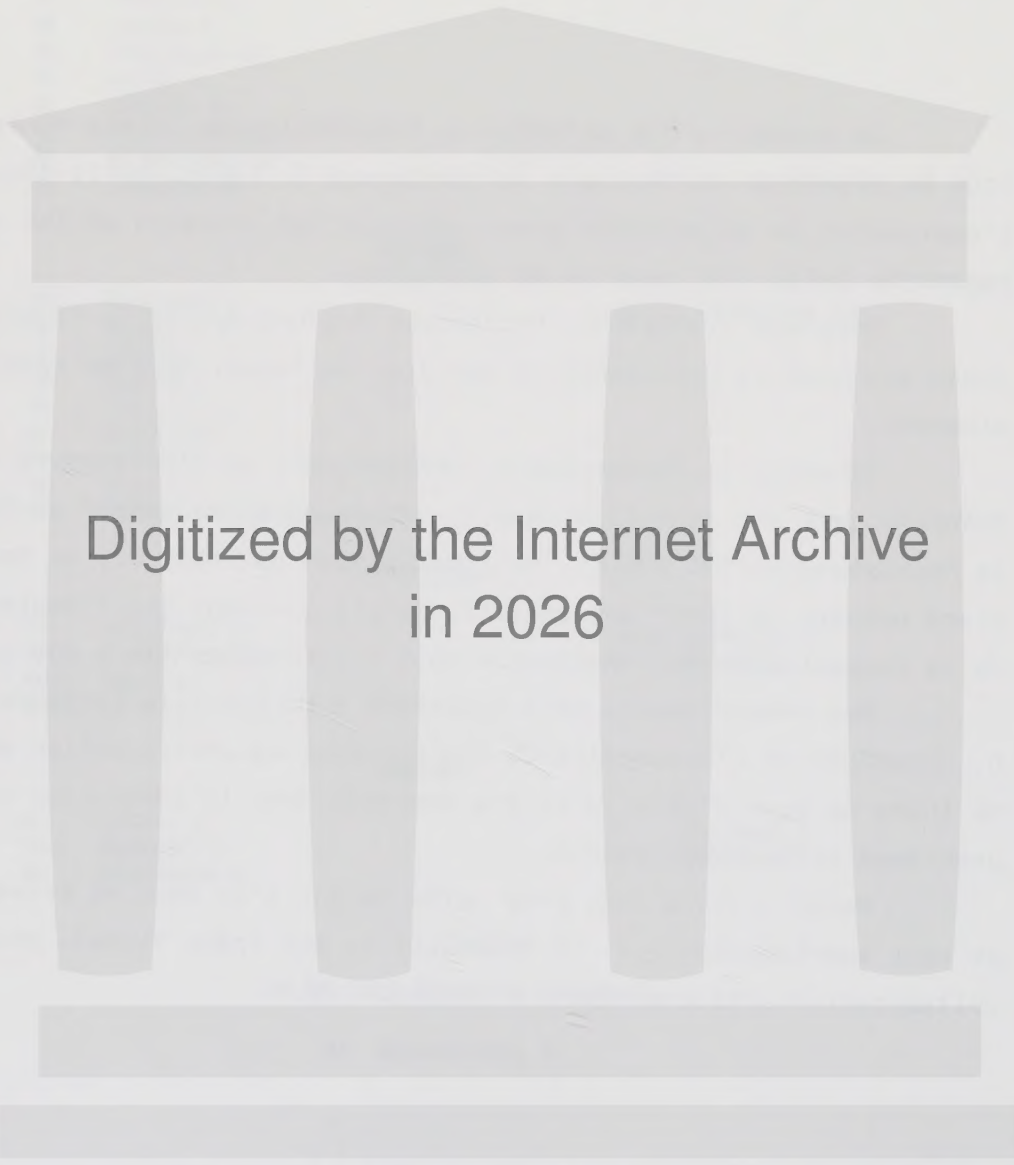
Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale D sous la direction de Monsieur le Professeur J. LUCAS. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Monsieur J. PRIGENT, Professeur à l'Université de RENNES a bien voulu accepter la présidence de mon jury de Thèse. Je l'en remercie vivement.

Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, de l'Université de BORDEAUX, qui m'a conseillé dans la rédaction du manuscrit et Monsieur le Professeur R. COLLONGUES, de l'Université de PARIS VI, me font le grand honneur de juger mon travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'ils y ont porté.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur D. GRANDJEAN de l'Université de RENNES, pour sa participation au jury de thèse et pour l'aide qu'il m'a apportée dans la résolution des problèmes cristallographiques.

Merci enfin à tous ceux près de qui j'ai vécu et travaillé, et tout spécialement J.Y. LE MARQUILLE et mon frère Michel, pour leur collaboration efficace.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0025

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I - LES FLUOROZIRCONATES $MZrF_6$

I - PREPARATION - CARACTERISATION

II - INDEXATION

III - STRUCTURE

IV - CAS PARTICULIER DES COMPOSES $CuZrF_6$ et $CrZrF_6$

V - EVOLUTION DES PARAMETRES - DISCUSSION

VI - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE $CoZrF_6$ et $NiZrF_6$

CHAPITRE II - DOMAINES CUBIQUES HOMOGENES MF_{3+x}

I - PREVISIONS STRUCTURALES

II - ETUDE DU SYSTEME CaF_2 - ZrF_4

A) Présentation

B) Evolution des mailles cubiques

C) Evolution des densités

D) Discussion

III - ETUDE DES SYSTEMES MF_2 - ZrF_4

IV - PROBLEMES STRUCTURAUX

A) Travaux antérieurs

B) Le désordre statistique

C) Influence du désordre statistique sur la localisation des atomes

D) Essai de localisation du fluor interstitiel

CHAPITRE III - LES FLUOROZIRCONATES DE TERRES RARES LnZrF_7

I - PREPARATION ET CARACTERISATION

- A) Synthèse
- B) Indexation
- C) Evolution des mailles

II - ETUDE STRUCTURALE

- A) Etude préliminaire
- B) Résolution et affinement de la structure
- C) Description de la structure
- D) Discussion

III - ETUDE DU SYSTEME SmF_3 - ZrF_4

- A) Préparation - Présentation
- B) Discussion

CHAPITRE IV - TRANSFORMATIONS ORDRE-DESORDRE DANS LES FLUOROZIRCONATES



I - TRANSFORMATION MONOCLINIQUE $\rightarrow$ CUBIQUE

- A) Introduction
- B) Résultats
- C) Cas du composé ErZrF_7
- D) Etude du système ErF_3 - ZrF_4 à 1000°C

II - ETUDE DU SYSTEME YbF_3 - ZrF_4 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

- A) Les transformations ordre-désordre du composé YbZrF_7
- B) Etude générale du système YbF_3 - ZrF_4

CONCLUSION

ANNEXE I - Techniques opératoires

ANNEXE II - Programmes originaux d'affinement de structure.

I N T R O D U C T I O N

Les dérivés fluorés du zirconium ont fait l'objet de nombreuses études (1). Bien que le nombre de sels complexes connus soit très grand, peu de composés ont été isolés à l'état anhydre : en dehors des fluoro-zirconates alcalins M_2ZrF_6 (2) (3) et M_3ZrF_7 (4), on retiendra surtout les fluorures complexes $M(II)ZrF_6$ préparés par HOPPE et Coll. pour $M(II) = Mg, Ca, Ba, Sr, Ag$ (5) (6). On ne dispose toutefois pas de données précises les concernant. D'autre part, aucun fluoro-zirconate anhydre correspondant à un autre élément divalent n'a été signalé.

D'éventuelles combinaisons entre ZrF_4 et les fluorures de terres rares n'ont, à notre connaissance, jamais été mentionnées. On ne connaissait pas non plus de type structural correspondant à la formulation ABX_7 .

Nous avons donc entrepris l'étude systématique des binaires MF_2/ZrF_4 et LnF_3/ZrF_4 . Cette étude nous a conduit à mettre en évidence des domaines non stoechiométriques MF_{3+x} correspondant à l'insertion d'anions dans une structure d'hôte de type ReO_3 . Ce type de non-stoechiométrie n'avait, jusqu'ici, été caractérisé que dans la structure fluorine (7).

Notre contribution à l'étude des fluoro-zirconates a donc porté sur les points suivants :

1) Isoler les nouveaux fluoro-zirconates des éléments de transition et en préciser la structure.

2) Montrer que les phases $MZrF_6$ peuvent dissoudre de grandes quantités de ZrF_4 pour donner naissance à des domaines homogènes

(M,Zr)F_{3+x}.

3) Isoler une nouvelle famille : les fluorozirconates de terres rares LnZrF₇. L'étude sur monocristal nous a montré que la structure monoclinique P₂₁ de ces composés dérive directement du type ReO₃ par un phénomène de cisaillement.

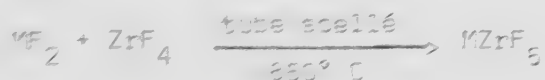
4) Nous avons mis en évidence une deuxième variété allotropique des fluorozirconates LnZrF₇ pour Ln = Er, Tb, Yb, Lu. Nous étudions ce changement de phase attribué à une transition ordre-désordre et proposons un mécanisme pour en rendre compte.

CHAPITRE I :

LES FLUOROZIRCONATES $MZrF_6$

I - PREPARATION - CARACTERISATION

Nous avons préparé la série des composés $MZrF_6$ en utilisant le schéma réactionnel suivant :



avec $M = Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$.

Le temps de chauffage peut varier de quelques heures à quelques jours. Les techniques expérimentales sont exposées dans l'annexe I. Dans le cas de $FeZrF_6$, nous avons également utilisé la réaction :



Les deux méthodes conduisent au même composé.

Nous avons regroupé dans le tableau I les divers fluorozirconates préparés.

TABLEAU I

MgZrF ₆	blanc	MnZrF ₆	blanc
CaZrF ₆	blanc	FeZrF ₆	blanc
		CoZrF ₆	rose
CrZrF ₆	vert pâle	NiZrF ₆	vert
CuZrF ₆	verdâtre	ZnZrF ₆	blanc

Ces composés sont légèrement hygroscopiques, à l'exception des alcalino-terreux. Ils se présentent sous forme de poudre microcristalline d'aspect vitreux. Dans certaines conditions expérimentales, en particulier quand les réactions sont effectuées en tube scellé de cuivre, le composé CuZrF₆ est rouge brique, sans qu'il y ait toutefois variation apparente ni de la symétrie, ni des paramètres de maille. Cette couleur est sans doute due à l'existence de traces de cuivre monovalent difficile à mettre en évidence analytiquement.

II - INDEXATION

Tous les composés étudiés, à l'exception de CuZrF₆ et CrZrF₆, cristallisent dans le système cubique, avec un paramètre a voisin de 8 Å. Les tableaux II à X donnent, pour chaque composé, la liste des distances interréticulaires mesurées et calculées. Dans ces tableaux, les raies de diffraction sont repérées par l'indice s défini dans le système cubique par la relation :

$$s = h^2 + k^2 + l^2$$

Chaque distance d_s a pour valeur : $d_s = a / \sqrt{s}$

Il est important de remarquer la présence de raies correspondant à des valeurs impaires de s , tandis que les valeurs paires sont toutes des multiples entiers de 4. L'absence des raies caractérisées par s impair imposerait un paramètre deux fois plus petit. En effet, nous savons que le paramètre a est donné par la relation :

$$a = d_s \sqrt{s}$$

Pour chaque valeur de s il existe un entier s' tel que $s = 4 s'$. Par suite,

$$a = d_s \sqrt{4s'} = 2 d_s \sqrt{s'}$$

TABLEAU II

MnZrF ₆ $a = 8,162 \pm 0,003$			
S	I	d _{exp}	d _{cal}
3	f	4,73	4,712
4	TF	4,11	4,081
8	F	2,89	2,886
11	f	2,47	2,461
12	f	2,366	2,356
16	F	2,046	2,040
21	F	1,828	1,825
24	F	1,669	1,666
27	f	1,568	1,571
32	F	1,440	1,443
35	tf	1,374	1,380
36	F	1,357	1,360
40	m	1,288	1,290
44	f	1,226	1,230
48	m	1,178	1,178
52	m	1,131	1,132
56	m	1,087	1,091
64	f	1,016	1,020
68	m	0,9880	0,9897
72	f	0,9601	0,9619
76	tf		0,9362
80	m	0,9120	0,9125
84	m	0,8903	0,8905
88	tf		0,8701
96	m	0,8330	0,8330
100	m	0,8160	0,8162
104	m	0,8001	0,8003
108	f	0,7856	0,7854

TABLEAU III

ZnZrF ₆ $a = 7,995 \pm 0,004$			
S	I	d _{exp}	d _{cal}
3	f	4,64	4,616
4	TF	4,00	3,998
8	F	2,84	2,867
11	f	2,41	2,411
12	f	2,31	2,308
16	F	2,000	1,999
20	F	1,784	1,788
24	F	1,630	1,632
32	F	1,410	1,413
36	F	1,330	1,332
40	m	1,262	1,264
44	f	1,202	1,205
48	f	1,152	1,154
51	f	1,119	1,120
56	m	1,068	1,066
64	tf	0,9989	0,9954
68	m	0,9699	0,9695
72	m	0,9423	0,9422
76	tf	0,9171	0,9171
84	m	0,8724	0,8723
88	f	0,8523	0,8523
96	m	0,8161	0,8160
99	tf	0,8033	0,8035
100	m	0,7994	0,7995
104	m	0,7840	0,7840

TABLEAU IV

FeZrF ₆ $a = 8,086 \pm 0,002$			
S	I	d _{exp}	d _{cal}
3	m	4,68	4,668
4	TF	4,03	4,043
8	F	2,86	2,859
11	f	2,44	2,438
12	tf	2,330	2,334
16	F	2,020	2,022
20	F	1,804	1,808
24	m	1,647	1,650
27	tf	1,548	1,544
32	m	1,427	1,429
35	tf	1,360	1,356
36	F	1,341	1,337
40	m	1,2778	1,2785
43	tf	1,228	1,2232
44	f	1,2177	1,2190
48	f	1,1662	1,1671
51	tf	1,1281	1,1232
52	m	1,1209	1,1213
56	m	1,0805	1,0805
59	f	1,0528	1,0527
64	f	1,0107	1,0107
67	ttf	0,988	0,9878
68	m	0,98057	0,98057

TABLEAU V

CoZrF ₆ $a = 8,021 \pm 0,003$			
S	I	d _{exp}	d _{cal}
3	m	4,66	4,631
4	TF	4,03	4,010
8	F	2,836	2,836
11	f	2,420	2,418
12	f	2,313	2,315
16	F	2,003	2,005
20	F	1,792	1,794
24	F	1,635	1,637
27	tf	1,542	1,544
32	F	1,415	1,418
35	tf		1,356
36	F	1,336	1,337
40	f	1,267	1,268
43	tf	1,225	1,223
44	f	1,2085	1,2092
48	f	1,1571	1,1577
51	tf	1,2226	1,2232
52	m	1,1122	1,1123
56	F	1,0718	1,0718
59	f	1,0438	1,0442
64	m	1,0028	1,0026
67	ttf		0,9799
68	m	0,9729	0,9727

TABLEAU VI

NiZrF ₆ $a = 7,942 \pm 0,003$			
S	I	d _{exp}	d _{cal}
3	m	4,58	4,585
4	TF	3,95	3,971
8	F	2,80	2,808
11	f	2,48	2,394
12	tf	2,30	2,292
16	F	1,985	1,985
20	F	1,780	1,775
24	F	1,620	1,621
27	tf	1,525	1,528
32	F	1,400	1,404
36	F	1,322	1,324
40	m	1,254	1,256
44	tf	1,195	1,197
48	f	1,143	1,146
52	m	1,103	1,101
64	m	0,9922	0,9927
68	m	0,9626	0,9631
72	m	0,9360	0,9360
80	m	0,8880	0,8880
84	m	0,8666	0,8665
88	tf	0,8468	0,8466
91	tf	0,8324	0,8325
96	m	0,8106	0,8106
99	tf	0,7980	0,7981
100	m	0,7942	0,7942
104	m	0,7788	0,7788

TABLEAU VII

MgZrF ₆ a = 7,938 ± 0,001			
S	I	d _{exp}	d _{cal}
3	F	4,58	4,583
4	TF	3,96	3,963
8	F	2,805	2,806
11	m	2,3925	2,393
16	F	1,983	1,984
19	m	1,819	1,820
20	TF	1,773	1,775
24	m	1,618	1,620
27	m	1,525	1,528
32	m	1,401	1,403
35	m	1,340	1,342
36	m	1,321	1,323
40	m	1,254	1,255
43	f	1,210	1,210
44	f	1,196	1,197
48	m	1,145	1,146
51	m	1,111	1,112
52	m	1,099	1,101
56	m	1,0601	1,0608
59	m	1,0324	1,0334
64	f	0,9912	0,9922
67	tf	0,9693	0,9698
68	m	0,9629	0,9628
72	m	0,9358	0,9355
75	f	0,9166	0,9166
76	tf	0,9113	0,9105
80	f	0,8873	0,8875
83	f	0,8712	0,8713
84	m	0,8658	0,8661
88	f	0,8460	0,8462
91	f	0,8322	0,8321
96	m	0,8101	0,8102
99	m	0,7978	0,7978
100	m	0,7938	0,7930

TABLEAU VIII

CrZrF ₆ a = 8,24 c = 8,03			
hkl	I	d _{exp}	d _{cal}
111	f	4,74	4,716
200	F	4,14	4,120
002	m	4,03	4,015
112	tf	3,300	3,306
220	f	2,914	2,913
202	m	2,878	2,875
131	tf	2,483	2,478
113	tf	2,440	2,432
400	m	2,061	2,060
004	m	2,006	2,007
114	tf	1,947	1,950
420	f	1,842	1,842
402	m	1,833	1,833
204	m	1,802	1,805
422	f	1,677	1,675
224	f	1,651	1,653
404	f	1,440	1,438
442	tf	1,370	1,369
424	f	1,356	1,357

TABLEAU IX

CuZrF ₆ a = 7,94 c = 7,78			
hkl	I	d _{exp}	d _{cal}
111	f	4,54	4,553
200	TF	3,98	3,970
002	F	3,88	3,890
220	f	2,82	2,807
202	F	2,78	2,778
131	f	2,381	2,389
113	f	2,354	2,354
222	f	2,268	2,275
400	F	1,988	1,985
004	m	1,948	1,945
420	m	1,785	1,775
402	F	1,765	1,768
204	f	1,745	1,747
422	f	1,610	1,615
224	f	1,598	1,598
440	f	1,397	1,403
404	f	1,387	1,389
135	f	1,325	1,323
424	f	1,310	1,311

TABLEAU X

CaZrF ₆ a = 8,468 ± 0,001			
S	I	d _{exp}	d _{cal}
3	F	4,92	4,89
4	TF	4,246	4,234
11	F	2,560	2,553
12	m	2,447	2,444
16	tf	2,118	2,117
19	tf	1,946	1,943
20	F	1,894	1,893
24	m	1,728	1,728
27	m	1,630	1,630
32	m	1,497	1,497
35	m	1,430	1,431
36	m	1,411	1,411
40	F	1,338	1,339
43	m	1,290	1,291
44	f	1,2769	1,2766
51	f	1,1851	1,1858
52	f	1,1740	1,1743
56	m	1,1315	1,1316
59	tf	1,1028	1,1029

S	I	d _{exp}	d _{cal}
64	f	1,0583	1,0585
68	m	1,0265	1,0268
72	f	0,9978	0,9980
75	tf	0,9775	0,9778
76	tf	0,9709	0,9713
80	m	0,9468	0,9468
83	f	0,9289	0,9295
84	m	0,9239	0,9239
88	f	0,9029	0,9027
91	f	0,8873	0,8877
96	f	0,8643	0,8643
100	f	0,8466	0,8468
104	m	0,8303	0,8303
107	f	0,8186	0,8186
108	f	0,8149	0,8148
115	tf	0,7899	0,7896
116	m	0,7863	0,7862
120	m	0,7730	0,7730

Posons $a' = \frac{a}{2}$

Alors $a' = d_s, \sqrt{s'}$

Une nouvelle indexation est donc possible en considérant un cubique de paramètre $a' = a/2$. Seules les raies correspondant à des valeurs de s impaires nous obligent à doubler le paramètre. Dans la suite de cette étude, nous les appellerons "raies de surstructure".

Le tableau XI donne les valeurs des paramètres des composés cubiques, ainsi que les densités mesurées et calculées pour un nombre de motifs par maille $Z = 4$.

TABLEAU XI

	a	$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{calc.}}$
MgZrF ₆	7,938 ± 0,002 Å	3,12	3,047
CaZrF ₆	8,468 ± 0,002 Å	2,76	2,683
MnZrF ₆	8,162 ± 0,004 Å	3,20	3,177
FeZrF ₆	8,086 ± 0,003 Å	3,24	3,209
CoZrF ₆	8,021 ± 0,004 Å	3,50	3,399
NiZrF ₆	7,942 ± 0,003 Å	3,56	3,499
ZnZrF ₆	7,995 ± 0,005 Å	3,58	3,516

III - STRUCTURE

Le modèle structural attendu est évidemment ReO_3 , avec un ordre entre les cations, tel qu'il a été mis en évidence dans le composé NaSbF_6 (8). La figure 1 représente cette structure en utilisant le symbolisme classique des octaèdres ; les sommets représentent le fluor, les cations se situent au centre des octaèdres. Cette description appartient au groupe d'espace

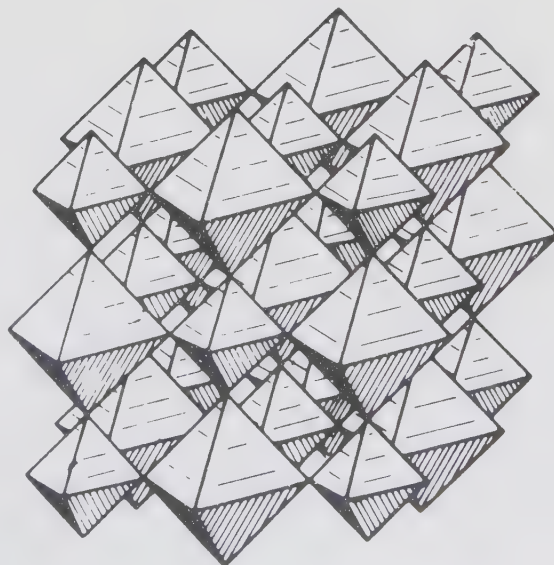


Figure 1

Fm3m. La répartition des ions dans les sites est donnée dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Ion	Site	Coordonnées	Positions équivalentes
Zr ⁴⁺	(4a)	0 0 0	+(000, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)
M ²⁺	(4b)	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	
F ⁻	(24e)	x0x, 0x0, 00x $\bar{x}$ 00, 0 $\bar{x}$ 0 00 $\bar{x}$	

Les extinctions systématiques constatées sur le spectre de poudre étant compatibles avec ce groupe, nous avons entrepris une vérification dans le cas de CaZrF₆, à l'aide des programmes d'études sur poudre décrits en annexe II.

L'affinement de la structure de CaZrF₆ à partir de 30 intensités mesurées a porté, dans un premier temps, sur cinq paramètres : la constante d'échelle, les facteurs d'agitation thermique du calcium, du zirconium et du fluor, ainsi que le paramètre de position x de ce dernier.

Le tableau XIII donne les valeurs des intensités observées et calculées. Les valeurs de R et R_H correspondantes sont : R = 0,074 et R_H = 0,081. Les paramètres et leurs écarts types sont donnés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Atome	x	y	z	$\sigma(x)$	$B(A)^2$	$\sigma(B)$
Zr	0	0	0		0,88	0,09
Ca	$\frac{1}{2}$	0	0		1,5	0,2
F	0,241	0	0	0,005	3,5	0,4

TABLEAU XIII



			H	K	L	I MESURE	I CALC
1	IEME	RAIE	2	0	0	1631.18530	1695.43823
2	IEME	RAIE	2	2	0	799.53003	860.23022
3	IEME	RAIE	3	1	1	322.08911	376.83862
4	IEME	RAIE	4	0	0	1873.68579	1949.17358
5	IEME	RAIE	3	3	1	314.77539	263.98145
6	IEME	RAIE	4	2	0	3824.91553	3486.11694
7	IEME	RAIE	4	2	2	1271.83081	1310.78174
8	IEME	RAIE	3	3	3		
8	IEME	RAIE	5	1	1	616.55054	497.19482
9	IEME	RAIE	4	4	0	1796.24927	2044.72559
10	IEME	RAIE	5	3	1	662.78711	643.31738
11	IEME	RAIE	6	0	0		
11	IEME	RAIE	4	4	2	2603.67554	2704.30127
12	IEME	RAIE	6	2	0	1069.97290	1058.09204
13	IEME	RAIE	5	3	3	288.66357	252.03712
14	IEME	RAIE	6	2	2	370.74219	430.25513
15	IEME	RAIE	4	4	4	784.05688	836.40747
16	IEME	RAIE	5	5	1		
16	IEME	RAIE	7	1	1	520.65161	522.38037
17	IEME	RAIE	6	4	0	1388.62305	1512.42529
18	IEME	RAIE	6	4	2	1645.39331	1701.14404
19	IEME	RAIE	8	0	0	567.45801	423.68774
20	IEME	RAIE	6	4	4		
20	IEME	RAIE	8	2	0	2096.10034	2208.46436
21	IEME	RAIE	6	6	0		
21	IEME	RAIE	8	2	2	1080.49048	1041.09937
22	IEME	RAIE	8	4	0	1433.03979	1216.22534
23	IEME	RAIE	9	1	1		
23	IEME	RAIE	7	5	3	500.76880	506.70532
24	IEME	RAIE	9	3	1	387.18604	340.59814
25	IEME	RAIE	8	4	4	971.00098	908.99097
26	IEME	RAIE	9	3	3		
26	IEME	RAIE	7	7	1		
26	IEME	RAIE	7	5	5	334.64160	412.69629
27	IEME	RAIE	10	0	0		
27	IEME	RAIE	8	6	0	795.44116	839.49780
28	IEME	RAIE	10	2	0		
28	IEME	RAIE	8	6	2	1552.02734	1458.05298
29	IEME	RAIE	9	5	1		
29	IEME	RAIE	7	7	3	390.20020	416.16406
30	IEME	RAIE	10	2	2		
30	IEME	RAIE	6	6	6	440.41455	468.27515

Nous avons ensuite cherché à déterminer si l'agitation thermique du fluor en coordinence 2 était anisotrope. La symétrie du site 24e impose les contraintes suivantes pour les coefficients β_{ij} :

$$\beta_{22} = \beta_{33} \neq \beta_{11}$$

$$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$$

L'anisotropie n'introduit donc qu'un seul paramètre supplémentaire. L'affinement effectué dans ces conditions nous a donné les résultats suivants : $R = 0,071$ et $R_H = 0,073$. Les valeurs finales des paramètres sont portées dans le tableau XV. Les écarts types figurent entre parenthèses.

TABLEAU XV

Atome	Site	x	y	z	
Zr	(4a)	0	0	0	$B = 0,87$ (9)
Ca	(4b)	$\frac{1}{2}$	0	0	$B = 1,4$ (2)
F	(24e)	0,242 (5)	0	0	$\beta_{11} = 0,0076$ (16)
					$\beta_{22} = 0,022$ (5)

Cet affinement est-il significatif ? Le test d'Hamilton permet de répondre à cette question. Le rapport des facteurs R_H est égal à :

$$\frac{R_H(a)}{R_H(b)} = \frac{0,0813}{0,0729} = 1,114$$

Le nombre de paramètres affinés dans l'hypothèse (b) est égal à six pour cinq dans l'hypothèse (a). La dimension du problème est donc de $6-5 = 1$. Le nombre de degrés de liberté est : $n - m = 30 - 6 = 24$. Les valeurs correspondantes des tables d'Hamilton sont :

$$\mathcal{R}_{1/24/0,025} = 1,113 \quad \mathcal{R}_{1/24/0,050} = 1,085$$

En conséquence, nous pouvons affirmer que l'agitation thermique du fluor est anisotrope au seuil de probabilité de 3 %.

L'écart type important sur le paramètre x ne permet pas de calculer, de façon précise, les distances Zr-F et Ca-F. L'application du

test d'Hamilton permet cependant d'établir que la distance Zr-F est inférieure à la distance Ca-F. Les distances Zr-F et Ca-F correspondant à $x = 0,24$ sont égales à : $\overset{\circ}{\text{Zr-F}} = 2,03 \text{ \AA}$; $\overset{\circ}{\text{Ca-F}} = 2,20 \text{ \AA}$.

L'affinement de la structure de MgZrF_6 a été réalisé de façon analogue à partir de 31 intensités mesurées jusqu'à $R = 0,064$ et $R_H = 0,076$. Les valeurs correspondantes des paramètres affinés sont reportées au tableau XVI. Le tableau XVII reproduit la liste des intensités mesurées et observées. Les distances calculées pour $x = 0,25$ sont :

$$\overset{\circ}{\text{Mg-F}} = \overset{\circ}{\text{Zr-F}} = 1,98 \text{ \AA}.$$

TABLEAU XVI

Atome	Site	x	y	z	
Zr	(4a)	0	0	0	$B = 1,19 (9)$
Mg	(4b)	$\frac{1}{2}$	0	0	$B = 0,4 (2)$
F	(24e)	0,251 (3)	0	0	$\beta_{11} = 0,024 (2)$ $\beta_{22} = 0,019 (3)$

IV - CAS PARTICULIERS DES COMPOSES CuZrF_6 et CrZrF_6

Les spectres X de ces deux composés ont pu être indexés dans le système quadratique, avec les valeurs :

$$\begin{array}{ll} \text{CuZrF}_6 & a = 7,94 (1) \overset{\circ}{\text{\AA}} \quad c = 7,78 (1) \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ \text{CrZrF}_6 & a = 8,24 (1) \overset{\circ}{\text{\AA}} \quad c = 8,03 (1) \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{array}$$

Le rapport c/a est inférieur à l'unité. Cette déformation quadratique se traduit en particulier par le dédoublement de certaines raies telles que $h00$ ou hkl . La figure 2 montre, à titre de comparaison, les diffractogrammes de CoZrF_6 et CrZrF_6 .

Le même phénomène a été mis en évidence par KNOX dans la série des perovskites fluorées KM_{II}F_3 (9). L'étude structurale de KCuF_3 a montré que l'ion Cu^{2+} était en coordinence 6 et que la distance Cu-F pouvait prendre trois valeurs différentes dont deux très voisines. Une observation analogue a été faite par BURNS (10) pour le chrome divalent hexacoordiné dans Cr_2F_5 . Le tableau XVIII indique les valeurs déterminées

TABLEAU XVII



			H	K	L	I MESURE	I CALC
1	IEME	RAIE	1	1	1	511.62964	475.43359
2	IEME	RAIE	2	0	0	1900.97021	2012.96265
3	IEME	RAIE	2	2	0	815.08105	800.25024
4	IEME	RAIE	3	1	1	1032.02686	1066.63184
5	IEME	RAIE	4	0	0	2488.63672	2498.07080
6	IEME	RAIE	3	3	1	824.27148	837.38135
7	IEME	RAIE	4	2	0	4086.09399	4108.95703
8	IEME	RAIE	4	2	2	1392.04175	1282.73022
9	IEME	RAIE	3	3	3		
9	IEME	RAIE	5	1	1	843.06543	862.64941
10	IEME	RAIE	4	4	0	2690.33569	2614.11230
11	IEME	RAIE	5	3	1	1027.41235	1073.38159
12	IEME	RAIE	6	0	0		
12	IEME	RAIE	4	4	2	3540.59253	3139.43555
13	IEME	RAIE	6	2	0	763.19287	1002.51440
14	IEME	RAIE	5	3	3	451.51270	461.56348
15	IEME	RAIE	6	2	2	226.19710	262.67163
16	IEME	RAIE	4	4	4	887.19116	1059.47485
17	IEME	RAIE	5	5	1		
17	IEME	RAIE	7	1	1	778.72363	782.59961
18	IEME	RAIE	6	4	0	1540.15112	1692.68970
19	IEME	RAIE	6	4	2	1456.53418	1574.16431
20	IEME	RAIE	5	3	3		
20	IEME	RAIE	7	3	1	1071.12354	1040.05396
21	IEME	RAIE	7	3	3	303.54175	310.34253
22	IEME	RAIE	8	2	0		
22	IEME	RAIE	6	4	4	2480.26562	2410.65356
23	IEME	RAIE	8	2	2		
23	IEME	RAIE	6	6	0	1130.26660	933.32471
24	IEME	RAIE	5	5	5		
24	IEME	RAIE	7	5	1	587.44116	610.64868
25	IEME	RAIE	6	6	2	254.18498	267.54321
26	IEME	RAIE	8	4	0	1305.53857	1467.59863
27	IEME	RAIE	9	1	1		
27	IEME	RAIE	7	5	3	783.51294	692.13940
28	IEME	RAIE	8	4	2	1847.84155	1777.16406
29	IEME	RAIE	6	6	4	414.85571	494.87622
30	IEME	RAIE	9	3	1	382.09106	400.22607
31	IEME	RAIE	8	4	4	1009.30727	1062.11646

par ces auteurs. Dans les deux cas, on peut décrire le polyèdre de coordination comme un octaèdre ayant subi un allongement

Les règles d'extinction observées $h + k = 2n + 1$ sont compatibles avec le groupe d'espace $P4/mmm$. Cet écart à la symétrie cubique peut être attribué à une distorsion du type JAHN-TELLER. Les ions Cu^{2+} et Cr^{2+} ont respectivement les structures électroniques d^4 et d^9 . Placées dans un groupe de symétrie octaédrique, les cinq orbitales d se séparent en deux groupes e_g et t_{2g} , dans lesquels se répartissent les électrons d. La figure 3 illustre ce phénomène.

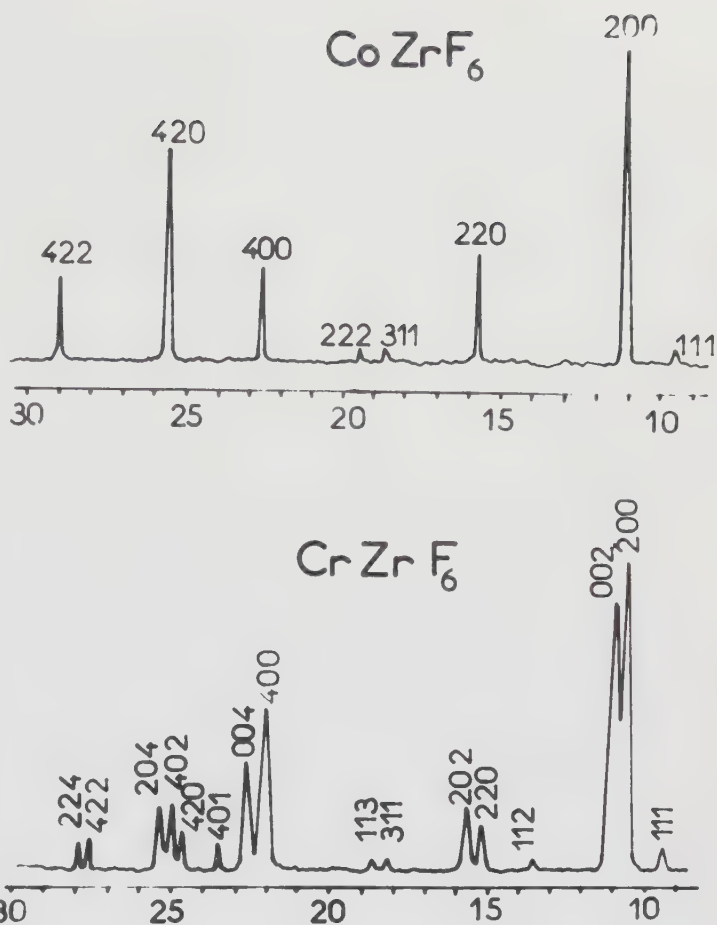


Figure 2

TABEAU XVIII

Cu-F	1,89	1,96	2,25
Cr-F	1,96	2,01	2,57

Cette distribution des électrons d fait apparaître une dissymétrie de remplissage sur les orbitales e_g les plus extérieures qui se traduit par un allongement de la liaison, le plus souvent suivant z. Il en résulte un allongement de l'octaèdre de coordination. Cet effet général dans la cristalochimie de Cr^{2+} et Cu^{2+} a été observé en particulier par J. PORTIER et Coll. dans la série des perovskites $AgM^{II}F_3$ (11).

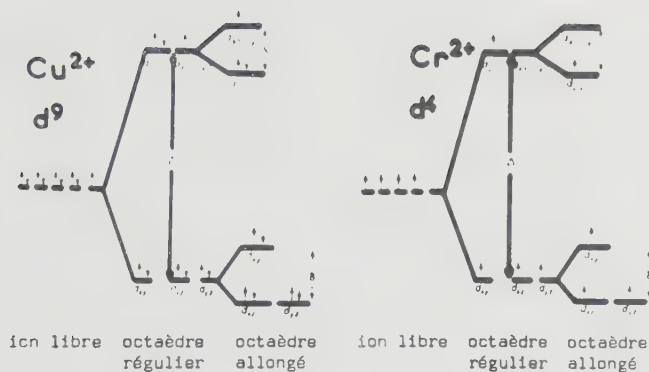


Figure 3

V - EVOLUTION DES PARAMETRES - DISCUSSION

Nous disposons d'une série complète de composés isotypes. Les distances Zr-F ne devant pas varier sensiblement, l'évolution des paramètres doit dépendre essentiellement des liaisons $\text{M}^{\text{II}}\text{-F}$. La figure 4 montre la variation du paramètre a en fonction du numéro atomique de l'élément divalent.

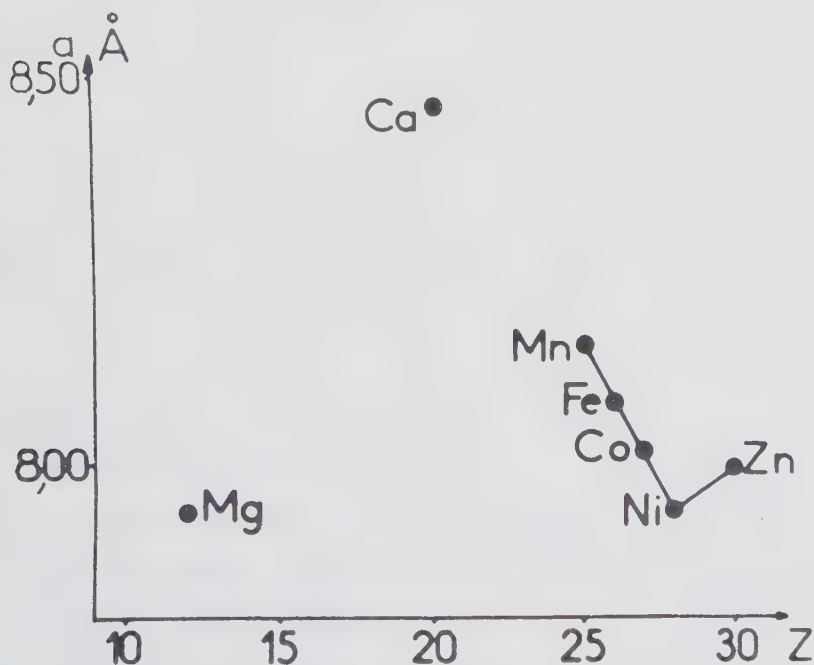


Figure 4

Nous observons, quand M est un élément de transition, une diminution régulière depuis le manganèse jusqu'au nickel, suivie d'une augmentation pour le zinc. Ce résultat a déjà été mis en évidence dans d'autres séries des perovskites contenant des ions M^{2+} de transition,

et en particulier dans la série des perovskites fluorées $\text{AgM}^{\text{II}}\text{F}_3$ (11). Il est conforme aux prévisions de la théorie du champ cristallin pour les ions à spin fort, qui indique un maximum de l'énergie de stabilisation pour la structure électronique (d^8), quand les ions M^{2+} sont hexacoordonnés. Du fait de cette stabilisation maximale, l'ion Ni^{2+} se trouve avoir un rayon effectif relativement petit, puisque très voisin de celui de Mg^{2+} .

Nos résultats ne mettent en évidence que la variation relative des rayons ioniques. PREWITT et SHANNON (12), dans une étude systématique, ont publié les rayons ioniques de la plupart des cations dans leurs coordinences habituelles, ces cations étant engagés dans des oxydes ou des fluorures.

Il existe une relation simple entre le paramètre a et les rayons ioniques, puisque les atomes sont situés sur les arêtes du cube.

$$a = 2 R(\text{Zr}^{4+}) + 2 R(\text{M}^{2+}) + 4 R(\text{F}^-)$$

Nous avons reproduit, dans le tableau XIX, les paramètres observés et ceux calculés pour les sept composés cubiques, en utilisant les valeurs de PREWITT et SHANNON données dans le tableau XX.

TABLEAU XIX

Composés	MgZrF_6	CaZrF_6	MnZrF_6	FeZrF_6	CoZrF_6	NiZrF_6	ZnZrF_6
$a_{\text{obs.}}$	7,938	8,468	8,162	8,086	8,021	7,942	7,995
$a_{\text{calc.}}$	8,02	8,58	8,22	8,12	8,05	7,98	8,07

Nous remarquons que les valeurs calculées sont toutes supérieures aux valeurs observées, ce qui semble indiquer que le rayon ionique apparent de Zr^{4+} est, dans ce type de structure, plus petit que celui qu'indiquent PREWITT et SHANNON. Ceci est sans doute lié au caractère original de la structure ReO_3 .

Dans ce type de réseau, la liaison Zr-F doit, en effet, avoir un caractère covalent très marqué. Comme l'indique la figure 5, le pre-

TABLEAU XX

Ion	F^-	Zr^{4+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Coordinnence	2	6	6	6	6	6	6	6	6
Rayon ionique	1,285	0,72	0,72	1,00	0,82	0,77	0,735	0,70	0,745

mier type de liaison est de nature σ et correspond au recouvrement des orbitales pleines de l'atome de fluor fortement hybridées sp avec les orbitales vides hybridées e_g sp^3 du zirconium : à ce mécanisme σ se superpose certainement, comme le suggère GOODENOUGH (13), un mécanisme Π faisant intervenir un recouvrement des orbitales pleines $p\Pi$ du fluor (p_y p_z) et des orbitales vides du groupe t_{2g} du zirconium. Ce deuxième mécanisme venant se surajouter au mécanisme σ entraîne un raccourcissement notable de la liaison Zr-F.

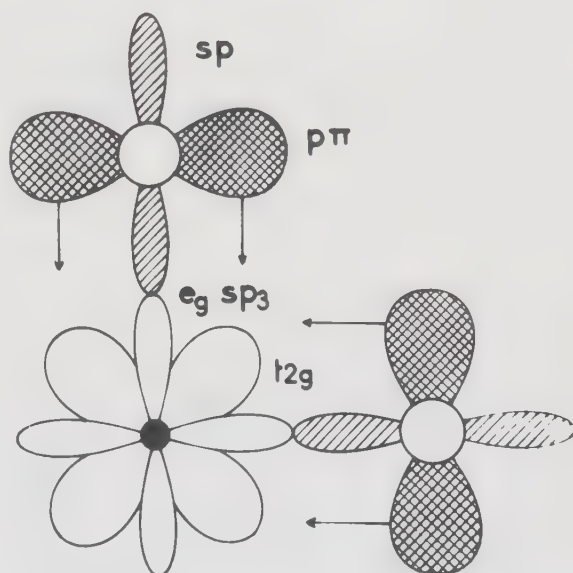


Figure 5

VI - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE $CoZrF_6$ et $NiZrF_6$

L'étude optique des composés $NiZrF_6$ et $CoZrF_6$ a permis de confirmer l'environnement octaédrique des ions M^{2+} (14). Les spectres d'absorption sont représentés aux figures 6 et 7. Ils ont été effectués entre 2000 et 20000 Å à l'aide d'un spectrophotomètre "CARY 14".

L'interprétation des résultats dans l'hypothèse d'un champ octaédrique conduit à un accord satisfaisant entre niveaux d'énergie calculés

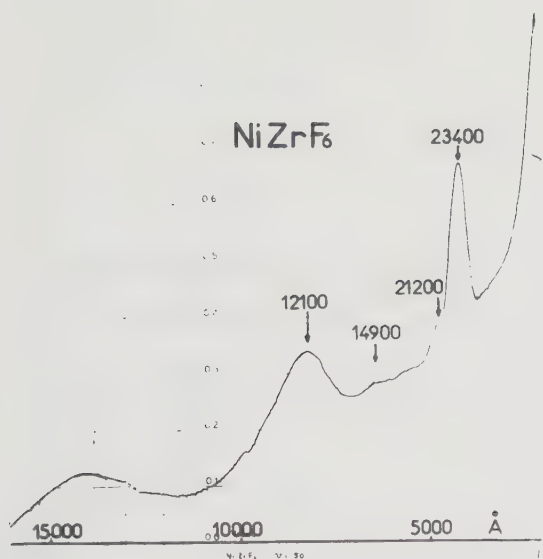


Figure 6

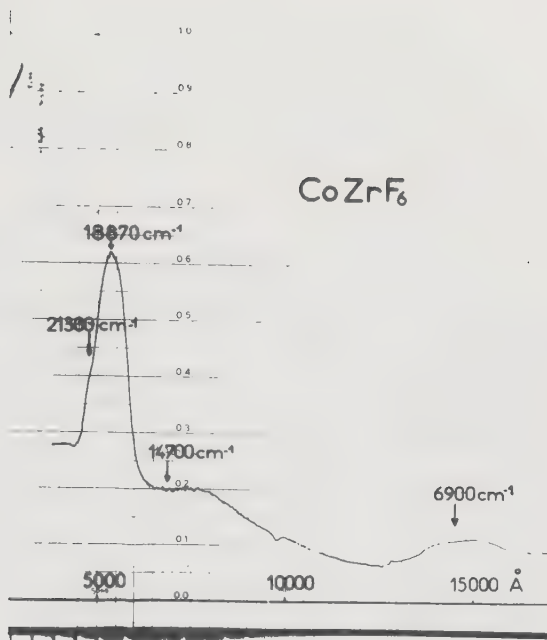


Figure 7

Co²⁺ dans CoZrF₆

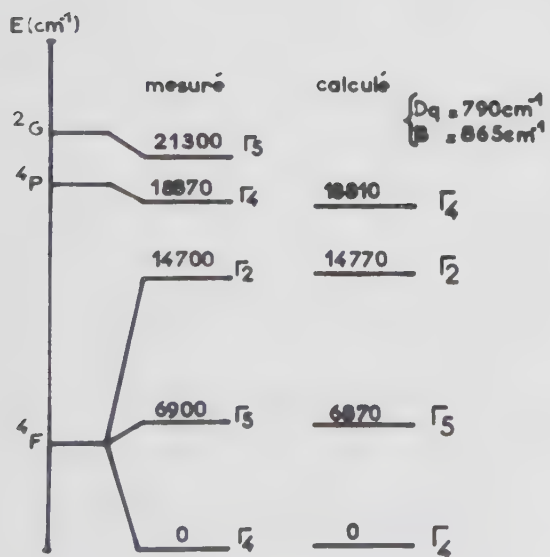


Figure 8

Ni²⁺ dans NiZrF₆

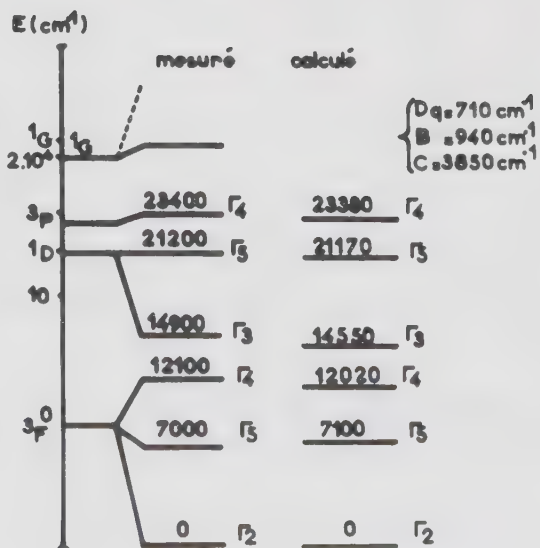


Figure 9

et mesurés (figures 8 et 9). Les tableaux XXI et XXII rassemblent les paramètres de champ cristallin connus pour les ions Ni^{2+} (15) et Co^{2+} (16) en coordinence octaédrique dans divers composés fluorés.

TABLEAU XXI

	Ion libre	NiF_2	NiZrF_6	KNiF_3	Ni^{2+} dans Al_2MgO_4
Dq		725	710	725	1030
B	1030	1000	940	955	930
C	4800	3900	3850	4234	4220

TABLEAU XXII

	Ion libre	CoF_2	CoZrF_6	KCoF_3	$\text{KMg}(\text{Co})\text{F}_3$
Dq		720	790	770	800
B	972		865	880	880

Nous constatons une diminution des valeurs de B et C par rapport à celles de l'ion libre, aussi bien pour Co^{2+} que pour Ni^{2+} . Cette diminution de l'ordre de 10 à 20 % met en évidence la covalence partielle des liaisons Ni-F et Co-F.

Les résultats spectroscopiques confirment donc la coordinence octaédrique des ions Ni^{2+} et Co^{2+} , en bon accord avec l'étude structurale de MgZrF_6 et CaZrF_6 .

CHAPITRE II

DOMAINES CUBIQUES HOMOGENES

I - PREVISIONS STRUCTURALES

Nous avons vu que l'existence de domaines homogènes résultant de l'insertion d'anions dans un réseau est un phénomène assez rare ; il nécessite l'existence de volumes inoccupés importants dans la structure d'accueil, c'est-à-dire une distribution non compacte des anions.

Il est intéressant à cet égard de comparer, dans l'approximation d'un modèle à sphères rigides, les structures CaF_2 et ReO_3 . Les figures 10a et 10b montrent la distance laissée libre par deux fluors en opposition entourant la lacune disponible, a) dans la fluorine, b) dans ReO_3 .

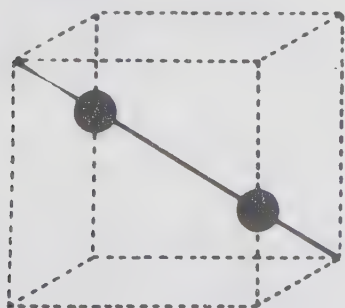


Figure 10a

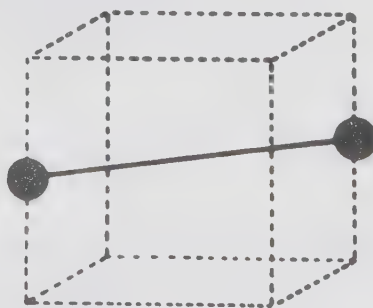


Figure 10b

Un calcul sommaire montre que pour $r_{\text{F}^-} = 1,30 \text{ \AA}$, les distances sont les suivantes :

Structure fluorine : $d = 2,17 \text{ \AA}$ pour une maille ayant un paramètre

Structure ReO_3 : $d = 3,09 \text{ \AA}$ pour $a = 4,00 \text{ \AA}$

Néanmoins, et sans préjuger de la distribution exacte des anions, on peut pressentir l'existence de phases non stoechiométriques MX_{3+x} , dans un domaine de composition vraisemblablement plus étendu.

II - ETUDE DU SYSTEME CaF_2 - ZrF_4

Nous présentons d'abord l'étude relative à ce système car il permet d'observer le phénomène d'insertion d'anions sur deux structures d'hôte, d'abord sur le composé de départ CaF_2 , puis sur le composé CaZrF_6 .

A) PRESENTATION

Le système se caractérise par l'existence, dans presque tout le domaine de composition, de phases cubiques des types CaF_2 ou ReO_3 , ou d'un mélange de ces phases. La figure 11 représente les divers domaines du système ; x est la fraction molaire.

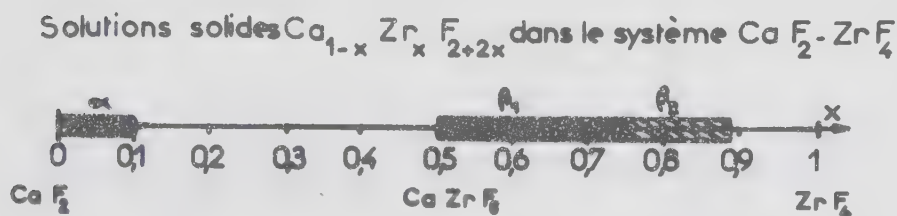


Figure 11

Les températures de réaction se situent entre 850 et 900°C . Les phases sont analysées après trempe énergétique à l'eau.

1) Phase α

La phase α est une phase C.F.C. dérivant de la structure fluorine. Elle correspond à une solution solide $(\text{Ca}, \text{Zr})\text{F}_{2+x}$. L'étude de plusieurs systèmes binaires CaF_2 - MF_3 avait déjà révélé l'existence de

ce type de phase. La figure 12 représente le diffractogramme d'un composé appartenant à ce domaine. L'absence de raies nouvelles par rapport au spectre X de CaF_2 ne nous permet pas de détecter une éventuelle surstructure.

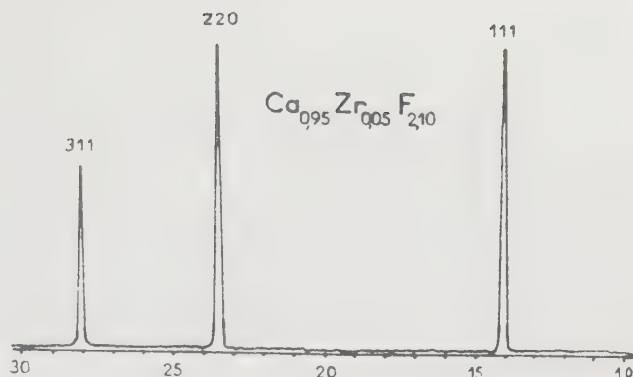


Figure 12

2) Domaine biphasé $\alpha+\beta$

Lorsque $x > 0,1$, nous obtenons un important domaine dont les phases limites en équilibre sont $\text{Ca}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{F}_{2,2}$ et $\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_3$.

3) Phase β

Le composé CaZrF_6 correspond à la valeur $x = 0,50$; la phase obtenue en augmentant x garde la symétrie cubique dans un très vaste domaine de composition. Il faut que x soit supérieur à 0,89 pour qu'apparaissent, dans le fond continu du diagramme, les raies caractéristiques de ZrF_4 .

Si nous suivons l'évolution en fonction de x des diagrammes de diffraction X des composés du domaine β , nous constatons l'existence de deux types de domaines. Sur la figure 13, nous avons représenté deux

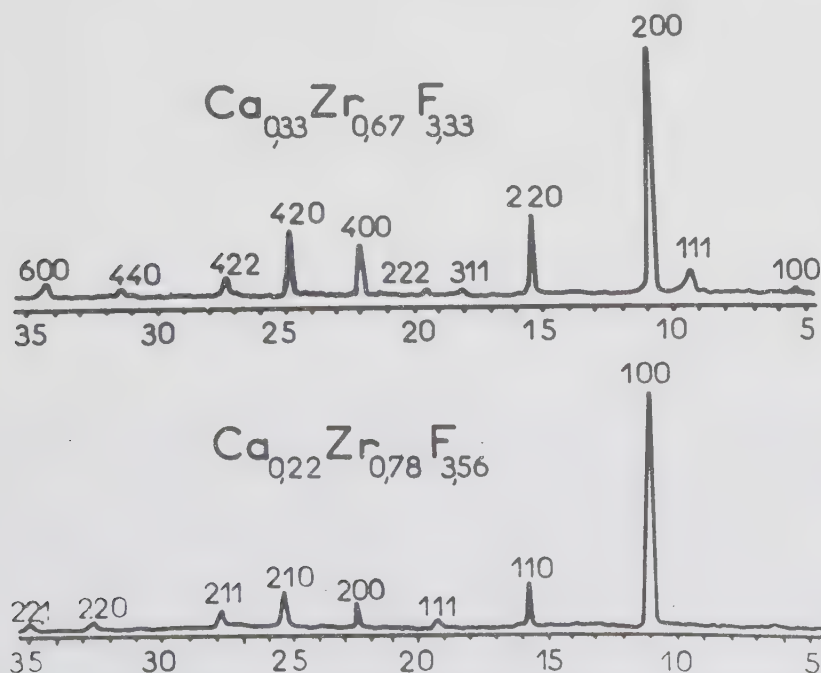
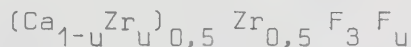


Figure 13

diagrammes a et b, le premier correspond à la phase β_1 et le second à une phase β_2 .

a) Quand $0,5 < x < 0,75$, l'existence de raies de surstructure (hkl impairs) oblige à doubler le paramètre de la maille élémentaire. Nous remarquons d'ailleurs que l'intensité de ces raies diminue régulièrement quand x augmente.

Dans CaZrF_6 , l'existence de ces raies est due en premier lieu au fait que le zirconium occupe entièrement le site (4a) et le calcium le site (4b), d'autre part au fait que le paramètre de position x du fluor est différent de 0,250. Ces deux éléments sont liés de façon évidente. Nous pouvons en déduire que, dans cette phase β_1 , le zirconium vient remplacer le calcium dans son site cristallographique. Nous formulerons donc cette phase β_1 :



b) Le domaine β_2 a pour limites de composition $x = 0,75$ et $x = 0,89$.; il correspond à une maille cubique simple pour laquelle nous n'observons aucune raie de surstructure même après un long temps de pose sur chambre photographique. Les cations sont donc distribués sur toutes les positions cationiques. Cette phase peut s'écrire :



N.B. Entre le paramètre de composition u de cette formulation et la fraction molaire x de la formule $\text{Ca}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ existe la relation :

$$u = 2x - 1$$

B) EVOLUTION DES MAILLES CUBIQUES

L'évolution des paramètres est représentée à la figure 14. Elle est influencée par deux phénomènes antagonistes : d'une part l'insertion des anions F^- qui tend à faire croître le paramètre, et d'autre part la substitution $\text{Ca}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$ qui tend à le faire diminuer.

L'influence de l'insertion des anions F^- est assez complexe. En effet, par sa seule taille l'ion F^- tend à dilater le réseau dans lequel il s'insère. De plus, il augmente la coordinence des cations, donc leurs

rayons ioniques. Par contre, il peut aussi modifier la répartition anionique initiale en déplaçant un autre fluor de sa position primitive, et en créant des liaisons par pont $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{F} \\ \text{F} \end{smallmatrix} \text{Zr}$ qui diminuent considérablement la distance Zr-Zr.

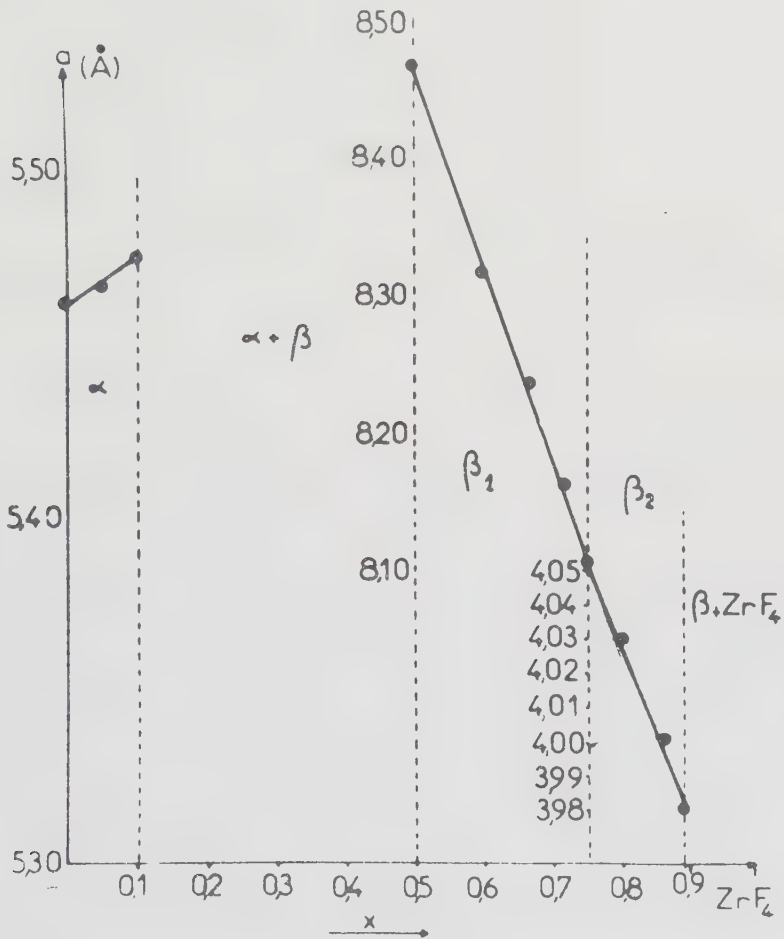


Figure 14

Dans la phase α , la dissolution de ZrF_4 dans CaF_2 se traduit par une augmentation de la valeur du paramètre. Dans la phase β , au contraire, on constate une diminution très importante de cette valeur.

Il est probable que l'insertion des anions F^- ait un effet majeur dans le premier cas, mais que l'influence de la substitution $\text{Ca}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$ soit prépondérante dans le second.

C) EVOLUTION DES DENSITES

Nous avons jusqu'ici raisonné dans l'hypothèse de l'insertion du fluor excédentaire dans la maille ReO_3 , ce qui nous conduit à la formulation générale MF_{3+x} . Il existe cependant une autre possibilité : celle de la substitution avec apparition de lacunes dans le réseau cationique. Le domaine s'écrit alors : M_{1-x}F_3 .

La figure 15 représente l'évolution de la densité théorique dans ces deux cas. Les valeurs expérimentales confirment l'hypothèse de l'insertion d'anions.

D) DISCUSSION

Le système étudié présente des caractères originaux. Tout d'abord, nous notons la présence, dans le même système de phases non stoechiométriques basées sur deux types structuraux différents.

La grande étendue de la phase β conduit, compte tenu de la différence très sensible des rayons ioniques de Zr^{4+} et Ca^{2+} (0,72 Å et 1,00 Å), à des variations importantes de la valeur du paramètre de maille. Celui-ci, ramené au motif élémentaire, passe en effet de 4,23 Å à 3,98 Å.

Cette grande variation est, sans doute, à l'origine de l'instabilité relative des composés situés au milieu du domaine de la phase β . En effet, si la trempe n'est pas efficace, nous obtenons, pour des compositions telles que l'on ait $0,60 < x < 0,70$, un mélange de deux phases cubiques appartenant l'une à β_1 , l'autre à β_2 . Il importe donc d'effectuer la trempe avec beaucoup de soin. L'étude de ce phénomène de démixtion est délicate car, si, pour deux compositions ayant subi le même traitement thermique, nous obtenons la même phase limite vers les régions riches en ZrF_4 , il n'en est pas de même pour l'autre phase limite.

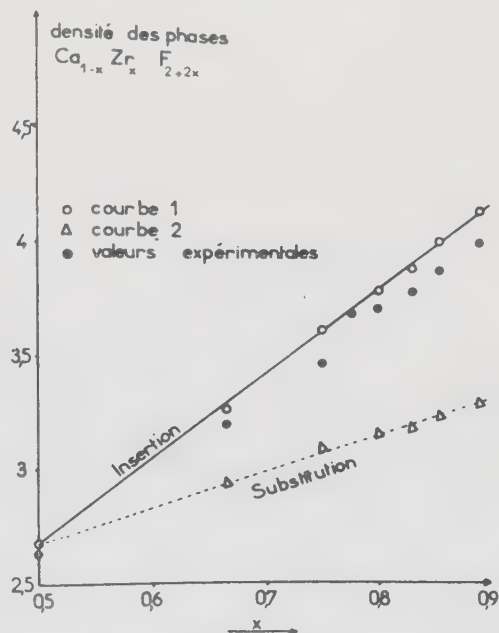


Figure 15

III - ETUDE DES SYSTEMES MF_2 - ZrF_4

Nous avons voulu vérifier que le phénomène de dissolution de ZrF_4 dans les composés $MZrF_6$ était général. Les figures 16 à 21 résument l'ensemble des résultats obtenus après trempe des tubes métalliques depuis $850^\circ C$, pour $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$. Tous ces systèmes présentent de grandes analogies. Les composés définis $MZrF_6$ peuvent tous dissoudre de grandes quantités de ZrF_4 . On obtient ainsi, comme dans le cas précédent, des phases cubiques non stoechiométriques. Ces phases sont moins hygroscopiques dans les régions riches en ZrF_4 . Elles conservent la couleur caractéristique de l'ion divalent, mais plus ou moins atténuée. Dans les systèmes $CoZrF_6$ - ZrF_4 et $FeZrF_6$ - ZrF_4 , nous avons observé la disparition des raies de surstructure nécessitant une indexation dans une double maille pour des valeurs plus élevées de x : $x = 0,75$ dans le système Co/Zr , $x = 0,80$ dans le système Fe/Zr . Dans les autres systèmes ($M = Mg, Mn, Ni, Zn$), la persistance de ces raies dans tout le domaine indique qu'un certain ordre subsiste sur les sites métalliques.

La variation du paramètre avec la composition est linéaire, sauf dans le cas du nickel et du manganèse. Ce comportement particulier laisse prévoir une différence dans le mécanisme structural de l'insertion des anions excédentaires.

Nous avons rassemblé sur une même figure 22 les courbes de variation du paramètre avec la composition. Nous constatons que toutes ces courbes semblent converger vers une valeur unique pour $x = 1$, soit $a \approx 3,94 \text{ \AA}$. Cette valeur correspond au paramètre d'une hypothétique forme cubique de ZrF_4 , que l'on pourrait écrire ZrF_3F . Nous pouvons d'ailleurs considérer les phases cubiques très riches en ZrF_4 comme une variété de tétra-

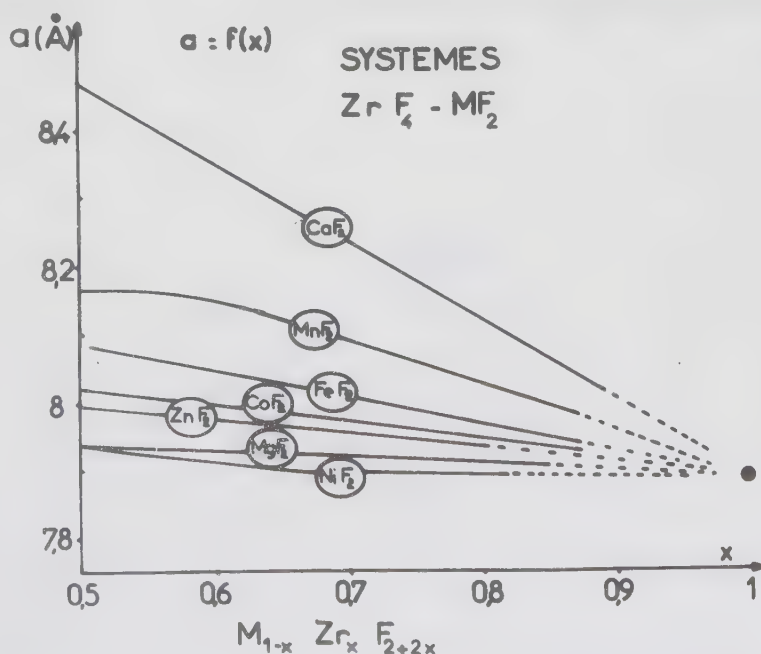


Figure 22

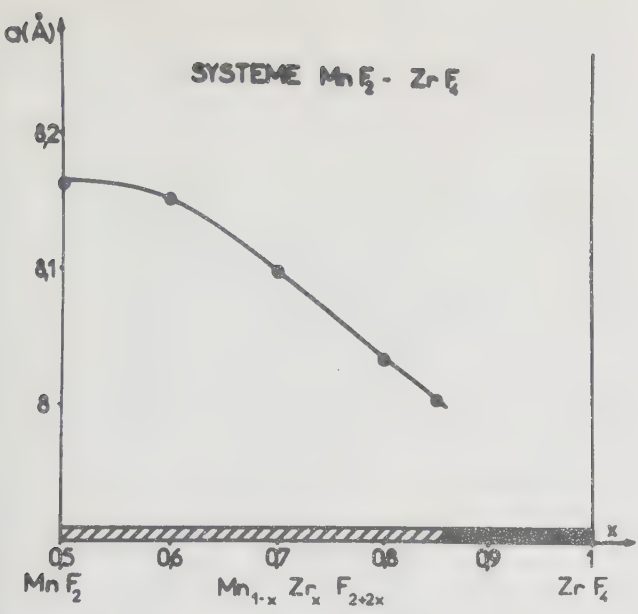


Figure 16

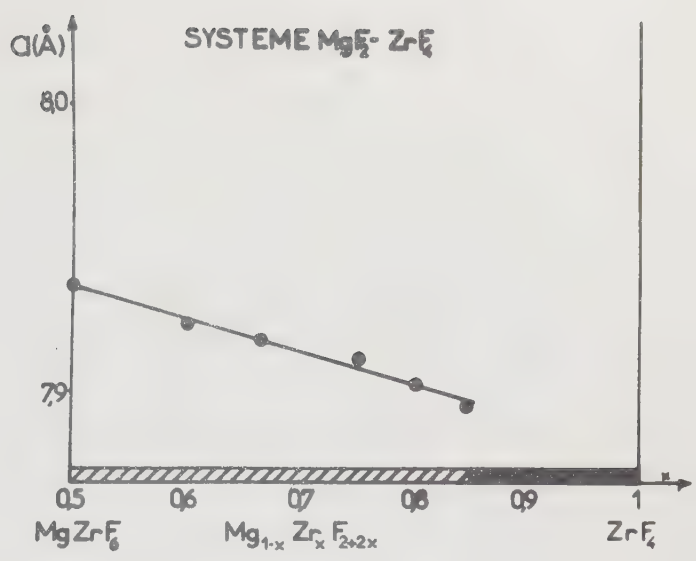


Figure 17

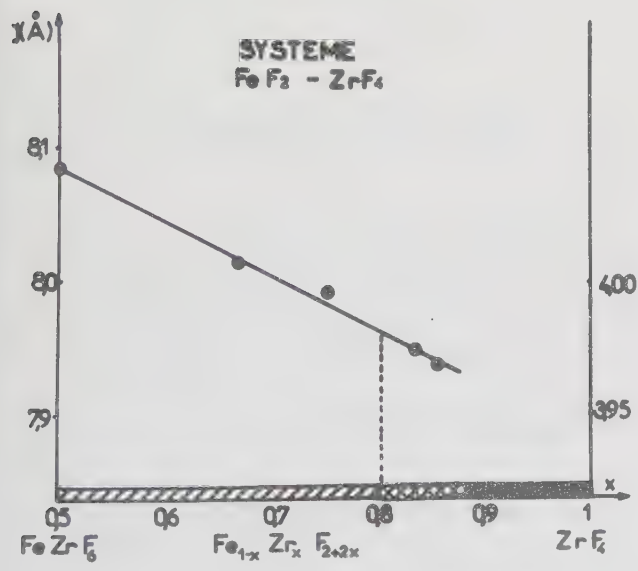


Figure 18

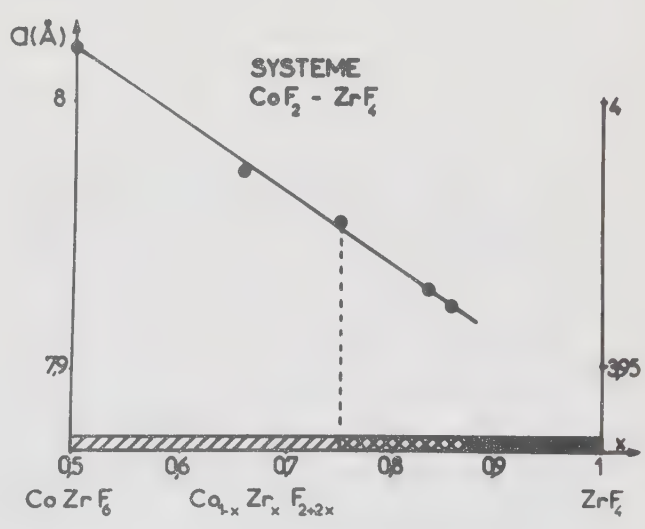


Figure 19

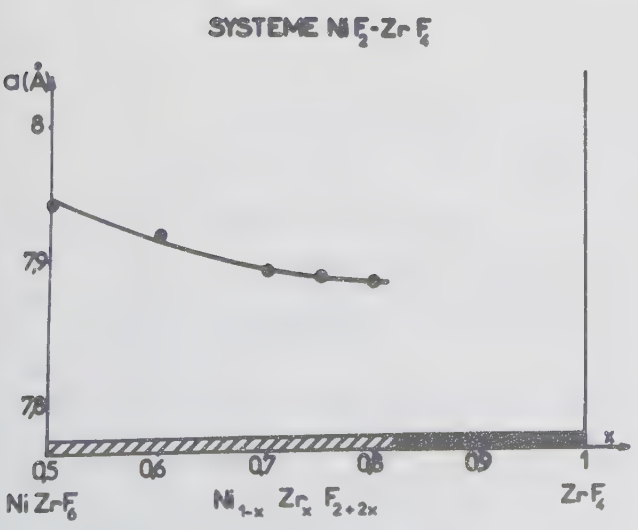


Figure 20

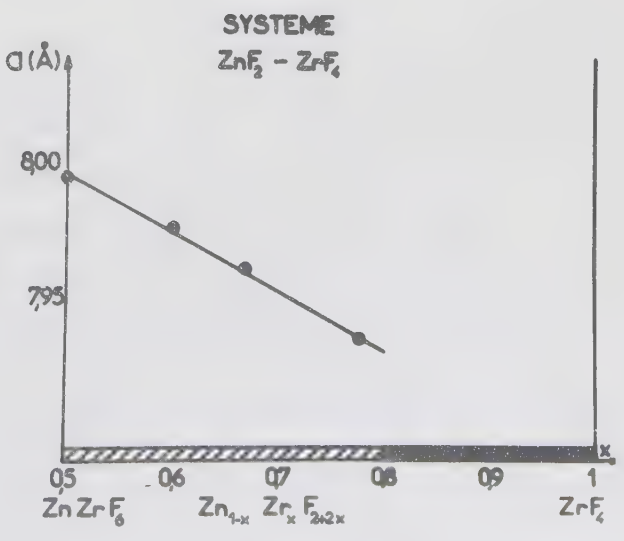


Figure 21

fluorure de zirconium cubique stabilisé par de faibles quantités de fluorure étranger : de 11 à 20 % en mole, de 5 à 15 % en masse. Ce phénomène peut être rapproché de la stabilisation de la zirconite par des oxydes. Par analogie, on peut penser que cette variété cubique serait stabilisée par l'existence de lacunes et de cations étrangers dans le réseau des fluors, et s'écrirait : $Zr_{1-x}M_xF_{4-2x}\square_{2x}$.

L'étude de ces systèmes MF_2 - ZrF_4 fait donc toujours apparaître de larges domaines de non-stoechiométrie MF_{3+x} . Il est difficile de préciser si ce phénomène est lié au comportement cristallochimique particulier du zirconium. Il importe de savoir dans quelle mesure l'insertion du fluor dans le squelette ReO_3 modifie l'environnement de ce cation. Nous avons donc cherché, dans une étude préliminaire sur spectre de poudre, à préciser la position du fluor interstitiel.

IV - PROBLEMES STRUCTURAUX

Une première indication de la structure possible des phases MF_{3+x} peut être recherchée dans les travaux relatifs à d'autres phases excédentaires en anions.

A) TRAVAUX ANTERIEURS

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, de nombreuses études ont mis en évidence le phénomène d'insertion d'anions dans la structure fluorine (7). Les études les plus précises sont dues à WILLIS qui a cherché à préciser la structure de ces phases dans les systèmes CaF_2/YF_3 et UO_{2+x} (17) (18).

Les diagrammes de diffraction X et de neutrons obtenus sur des monocristaux $UO_{2,12}$ et $UO_{2,13}$ n'ont pas permis de déceler de raies de surstructure. Le groupe d'espace resterait donc $Fm3m$. A partir de l'intensité des raies, WILLIS déduit la maille statistique compatible avec les intensités observées. Les paramètres ont été affinés par moindres carrés. Les résultats relatifs à $UO_{2,12}$ et $Ca_{0,9}Y_{0,1}F_{2,1}$ sont donnés dans les tableaux XXIII et XXIV. Les écarts-types figurent entre parenthèses.

TABLEAU XXIII

Atome	Coordonnées atomiques			Contribution au $2+x$ dans UO_{2+x}
	x	y	z	
O du réseau	0,25	0,25	0,25	1,87 (0,03)
O' interstitiel	0,5	v	v	0,08 (0,04)
O'' interstitiel	w	w	w	0,16 (0,06)
v = 0,38 (1) w = 0,41 (1) R = 3,5 % pour 138 réflexions observées				

TABLEAU XXIV

Atome	Coordonnées atomiques			Contribution au $2+x$ dans $(Ca/Y)F_{2+x}$
	x	y	z	
F du réseau	0,25	0,25	0,25	1,88 (0,04)
F' interstitiel	0,5	v	v	0,14 (0,03)
F'' interstitiel	w	w	w	0,08 (0,03)
v = 0,36 (1) w = 0,42 (1) R = 0,85 % pour 12 intensités mesurées				

On remarque donc trois types de défauts dans le réseau des anions X (X = O ou F) :

- des anions interstitiels X'
- des anions interstitiels X''
- des lacunes sur le réseau anionique normal en $1/4 \ 1/4 \ 1/4$.

WILLIS interprète ces résultats en supposant que les anions for-

ment des zones complexes, chaque zone renfermant quelques défauts. Le mécanisme qu'il propose est illustré sur la figure 23. Un atome interstitiel X' en A éjecte

deux atomes normaux B et C suivant les directions $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ et $(1\bar{1}\bar{1})$. Ces atomes viennent alors en X".

Le rapport entre la concentration des lacunes dans le réseau anionique normal et les atomes interstitiels X' et X" peut être égal à

2:1:2 ou 2:2:2. Dans UO_{2+x}

ce rapport est 13:8:16, c'est-à-dire proche de 2:1:2. Dans $Ca_{0,9}Y_{0,1}F_{2,1}$ il est de 12:14:8 ; dans ce cas, il se rapproche de 2:2:2.

La figure 24 représente une "zone". Les anions A et B sont éjectés de leur position normale aux positions X", C et D. On trouve un anion interstitiel X' supplémentaire en E dans le modèle 2:1:2 et deux atomes supplémentaires en E et F dans le modèle 2:2:2.

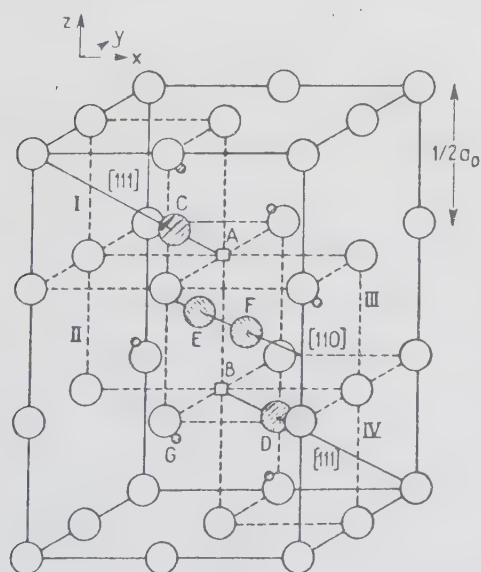


Figure 24

- atome d'U, à $z = \frac{1}{4} a_0$.
- site interstitiel à $z = \frac{1}{4} a_0$.
- oxygène normal à $z = 0$.
- ⊙ oxygène O' à $z = \frac{1}{4} a_0$.

L'atome O' inséré en A éjecte les proches voisins B et C qui sont déplacés vers les sites O" le long de $[1\bar{1}\bar{1}]$.

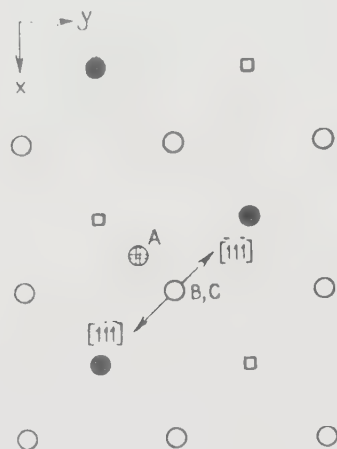


Figure 23

- U.
- oxygènes normaux
- ⊙ oxygènes interstitiels O'.
- oxygènes interstitiels O".

Les atomes d'oxygène normaux A et B sont remplacés par les interstitiels O" en C, D et O' en E (2:1:2) ou O" en C, D et O' en E et F (2:2:2).

Cette interprétation conduit toutefois à des distances X"-X et

X'-X' anormalement courtes. Ainsi, $F''-F = 2,24 \text{ \AA}$, $F'-F' = 2,02 \text{ \AA}$. Il n'est pas certain que ces distances soient effectivement aussi courtes. Mais cette hypothèse implique une perturbation plus importante de l'arrangement atomique local pouvant même affecter la position des cations. Un tel phénomène serait imperceptible aux rayons X ou aux neutrons ; tout au plus, se traduirait-il par un accroissement du facteur d'agitation thermique. (cf. paragraphe C).

L'étude cristallographique de WILLIS ne paraît pas devoir être remise en question. On peut cependant en discuter l'interprétation à la lumière d'une récente étude sur une phase ordonnée dérivée de CaF_2 . Il n'en reste pas moins que ces travaux constituent la meilleure approche actuelle du phénomène d'insertion dans la structure fluorine.

Nous utiliserons une démarche analogue pour l'étude de nos phases. Il paraît opportun de préciser auparavant la notion même de désordre statistique.

B) LE DESORDRE STATISTIQUE

Lorsqu'un composé existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est la variété de plus haute température qui présente la symétrie la plus élevée.

L'agitation thermique intervient de plusieurs façons : elle peut supprimer l'ordre existant entre des lacunes ou entre des atomes et rendre égales des longueurs de liaisons qui ne l'étaient pas. Des groupements atomiques peuvent perdre leur orientation préférentielle. Ces transformations aboutissent généralement à une structure moins compacte.

La notion de structure désordonnée amène à modifier certains concepts comme celui de longueur de liaison, ou de taux d'occupation : un taux d'occupation inférieur à 1 représente la probabilité de trouver l'atome considéré dans l'une quelconque des positions équivalentes qu'il est susceptible d'occuper. Mais si la distance qui sépare deux positions équivalentes est inférieure aux distances interatomiques, ces deux positions ne peuvent être occupées simultanément.

Nous avons volontairement cherché à obtenir des phases désordonnées. Pour éviter les risques de réarrangement à température plus basse,

nous avons dû prendre un maximum de précautions. Les préparations étaient conservées plusieurs jours à haute température pour que le désordre dû à l'agitation thermique soit total ; elles étaient ensuite trempées à l'eau avec le maximum de rapidité. Il nous faut insister ici sur l'importance d'une bonne trempe, et sur la rigueur qu'elle demande. Il suffit parfois de laisser l'orifice du four ouvert pendant quelques secondes avant la trempe pour que la phase désordonnée qu'on voulait obtenir ait évolué.

L'étude aux rayons X ne nous fournit que des indications globales. La mesure résulte de la contribution de tous les plans en position de diffraction. Nous pouvons en déduire, par un traitement mathématique adapté, la position moyenne de l'ensemble des atomes. S'il existe un défaut dans le réseau, plusieurs cas sont possibles : ou bien ce défaut se reproduit régulièrement à courte distance ($10 \text{ \AA}$ par exemple), et l'étude permet de le localiser exactement, ou bien le défaut revient suivant une périodicité complexe. On peut, par exemple, rencontrer une succession de microdomaines de compositions voisines, mais différentes. La présence de raies de surstructure, souvent faibles, permet de pressentir le phénomène. Mais dans certains cas, on ne "verra" aux rayons X qu'une maille cristallographique simple, dans laquelle certains sites sont partiellement occupés ou lacunaires. On ne peut dire alors si le désordre est total ou si ce sont les moyens d'investigation employés qui ne permettent pas de mettre en évidence un ordre à grande distance.

L'étude structurale des phases MF_{3+x} nous a placé dans cette situation. Plusieurs raisons nous conduisent à penser que ces composés sont désordonnés :

1) Le nombre de fluors en insertion peut être très élevé. Une répartition totalement ordonnée est incompatible avec un groupe d'espace cubique et implique donc un changement de maille. De nouvelles raies apparaîtraient donc dans le diffractogramme, surtout pour les taux élevés de fluors en insertion.

2) Compte tenu des précautions décrites ci-dessus, les diagrammes X sur poudre ne permettaient pas de déceler de raies de surstructure, bien que le rapport pic sur fond soit très bon. L'étude sur chambre de Guinier de phases non hygroscopiques s'est également révélée négative.

3) Nous avons isolé des monocristaux, en particulier dans le système $\text{YbF}_3\text{-ZrF}_4$, que nous étudions au chapitre IV. Ces monocristaux

ne présentent aucune surstructure.

L'hypothèse du désordre total nous semble actuellement la meilleure pour l'approche structurale de ces phases.

C) INFLUENCE DU DESORDRE STATISTIQUE SUR LA LOCALISATION DES ATOMES

Dans la phase cubique β_2 , la valeur du paramètre a est égale à la distance séparant deux cations voisins. En effet, les rayons X permettent seulement de reconstituer une maille statistique et la seule hypothèse structurale plausible nous oblige à placer les cations au sommet de cette maille.

Sans discuter ici la nature réelle de cette phase, il est certain que le cation voisin d'un zirconium sera soit un autre zirconium, soit un calcium. Il est très improbable que les distances réelles Zr-Zr et Zr-Ca soient égales. C'est d'ailleurs à la substitution Zr/Ca, c'est-à-dire au remplacement des couples Zr-Ca par des couples Zr-Zr, que nous avons attribué la variation de paramètre dans la phase β .

Si les distances Zr-Zr et Zr-Ca sont effectivement inégales, il est impossible que tous les cations soient localisés exactement au sommet de la maille statistique. Celui-ci ne représente, dans cette hypothèse, que le centre de gravité de la répartition cationique. Si nous cherchons alors à affiner la structure en plaçant les cations à l'origine, le facteur B qui traduit la délocalisation due normalement à l'agitation thermique doit prendre des valeurs anormalement élevées.

D) ESSAI DE LOCALISATION DU FLUOR INTERSTICIEL

Nous avons tenté de déterminer la position du fluor en insertion à partir de l'enregistrement sur poudre des intensités d'un composé de formule $\text{Ca}_{0,22}\text{Zr}_{0,77}\text{F}_{3,55}$.

Nous avons travaillé dans le groupe d'espace $\text{Pm}3\text{m}$ à partir de 18 raies mesurées. Nous avons cherché à obtenir un accord satisfaisant entre intensités calculées et observées, cette méthode prenant surtout la valeur d'un test et non celle d'une détermination absolue de structure (Annexe II).

L'hypothèse de départ est celle de la structure ReO_3 : nous plaçons les métaux (0,22 Ca et 0,77 Zr) à l'origine de la maille, et une partie du fluor (au maximum 3 F) sur l'arête en x00.

En négligeant le fluor interstitiel, et en plaçant 3 F en x00, nous obtenons un facteur $R = 0,14$ pour les valeurs suivantes des paramètres variables (tableau XXV). Nous remarquons, comme prévu, les valeurs élevées des facteurs B.

Si nous essayons de placer le fluor excédentaire (0,55 F) au centre de la maille ($1/2, 1/2, 1/2$), l'optimisation des variables conduit à $R = 0,19$.

TABLEAU XXV

	x	y	z	occupation	B_{iso}
Ca	0	0	0	0,22	3,5
Zr	0	0	0	0,77	3,5
F	0,532	0	0	3,0	4

D'autres essais ont visé à placer le fluor dans des positions plus générales telles que xxx, $\frac{1}{2}\text{xx}$, 0xx (figure 25). A ce niveau, surgit

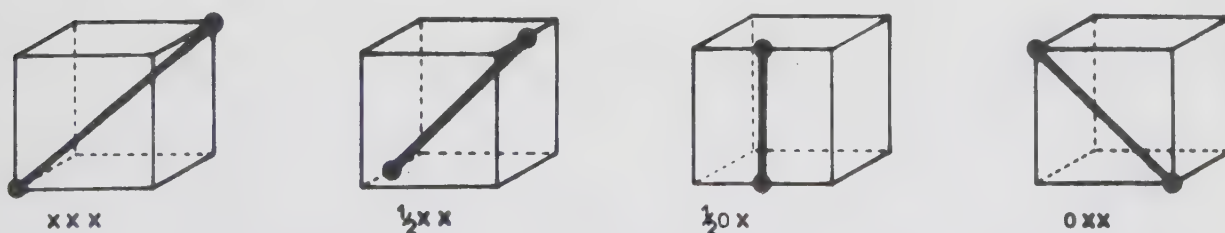


Figure 25

une autre difficulté : en raisonnant par analogie avec les études sur UO_{2+x} et $(\text{Ca/Y})\text{F}_{2+x}$, il est vraisemblable que la localisation du fluor dans des positions de ce type conduit à dépeupler partiellement les arêtes. Nous avons donc une variable supplémentaire : le taux d'occupation. Seule l'hypothèse situant le fluor interstitiel en 0xx nous a donné

un résultat meilleur que l'hypothèse ReO_3 (tableau XXVI).

TABLEAU XXVI

	x	y	z	occupation	B_{iso}
Ca	0	0	0	0,22	3,0
Zr	0	0	0	0,77	3,0
F	0,52	0	0	2,5	4
F'	0,31	0,31	0	1,0	4
R = 0,11					

A ce niveau, nous ne pouvons tirer que des conclusions limitées et surtout négatives :

1) le fluor interstitiel ne se trouve certainement pas au centre de la cage ReO_3 (en $1/2, 1/2, 1/2$). Ses plus proches voisins, dans cette position, seraient tous des fluors. Cette hypothèse correspond à un bilan électrostatique défavorable ;

2) les positions xxx , $\frac{1}{2}xx$, $\frac{1}{2}0x$ semblent peu favorables. Les deux dernières conduisent, en outre, à des distances M-F plus grandes que celles rencontrées habituellement ;

3) une partie du fluor est peut-être localisée en $0xx$, ou à proximité de ce site. Mais on ne peut préciser ni la valeur exacte de x , ni celle du taux d'occupation.

Les données du spectre du poudre sont insuffisantes pour pousser plus loin cette étude. Comme le montre le tableau XXVII, le nombre de paramètres affinables croît rapidement lorsque l'hypothèse devient complexe. Avec seulement 18 données, on ne peut pas espérer affiner plus de quatre ou cinq paramètres. Or une hypothèse comportant deux types de fluors interstitiels implique un minimum de quatorze paramètres affinables. Encore faut-il remarquer que l'on suppose l'agitation thermique isotrope, et que l'on admet que tous les cations sont localisés à l'origine, ce qui n'est pas certain.

TABLEAU XXVII

Hypothèses	Paramètres affinables					
	Position	Paramètre géométrique	Constante d'échelle	Facteurs B_{iso}	Taux d'occupation	Total
ReO_3	x00	1	1	3	0	5
ReO_3 + F'	x00 0x'x'	2	1	4	1	8
ReO_3 + F'	x00 0xy	3	1	4	1	9
ReO_3 + F'	x00 xyz	4	1	4	1	10
ReO_3 + F' + F'	x00 0xy xyz	6	1	5	2	14

Le problème mathématique ne peut être résolu qu'avec des données plus nombreuses et plus précises, c'est-à-dire avec un monocristal. Même dans ce cas, il n'est pas sûr que le problème structural puisse être complètement élucidé. Il semble donc nécessaire d'isoler des phases ordonnées dans lesquelles le fluor interstitiel soit parfaitement localisé. C'est le but que nous avons poursuivi dans l'étude des fluorozirconates de terres rares.

CHAPITRE III

LES FLUOROZIRCONATES DE TERRES RARES

I - PREPARATION ET CARACTERISATION DES COMPOSES LnZrF_7

Nous avons pensé que le fluor excédentaire des phases MF_{3+x} pouvait s'ordonner dans des composés de formule LnZrF_7 . La différence entre les rayons ioniques de Ln^{3+} et Zr^{4+} favorise la répartition de ces ions entre deux sites cristallographiques différents. D'autre part, le nombre d'anions excédentaires est défini de façon simple : un pour six. De ce fait, le problème ambigu des taux d'occupation non entiers a toutes chances d'être évité.

Le choix d'une terre rare comme cation associé au zirconium a été motivé par le souci de préparer de nouvelles matrices pour l'étude spectroscopique des lanthanides.

A) SYNTHESE

Les composés LnZrF_7 ont pu être préparés par synthèse directe entre les fluorures en tube scellé de nickel ou de platine, à des températures variant entre 700° et 1000° C, pendant une dizaine d'heures,



avec Ln = toutes les terres rares dont l'Yttrium. Les fluorures LnF_3 ont

été préparés au laboratoire par fluoration des oxydes par NH_4F , HF . Certains composés sont colorés (tableau XXVIII)

La préparation de LaZrF_7 n'est possible qu'en opérant dans un domaine de température restreint, aux alentours de 720°C , faute de quoi la réaction est incomplète, et il subsiste un excès de fluorure LnF_3 .

Aucun de ces composés n'est hygroscopique. On peut donc les manipuler à l'air, sans précaution particulière.

B) INDEXATION

Les spectres de poudre des quatorze composés ont été établis par les techniques habituelles (annexe I). Bien que présentant des ressemblances avec les spectres X des composés cubiques MZrF_6 précédemment obtenus, ils n'ont pu être indexés par analogie avec ceux-ci. Nous avons effectué la détermination de la maille élémentaire par étude d'un monocristal de SmZrF_7 . Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg nous ayant conduit à une maille monoclinique, nous avons pu indexer les spectres de tous les autres composés par isotypie. Les paramètres ont été affinés par moindres carrés, sur ordinateur CII.

Le tableau XXIX rassemble les paramètres et le volume de maille. L'écart type portant sur la dernière décimale figure entre parenthèses. Nous avons représenté sur la figure 26 le diagramme X du composé SmZrF_7 .

TABLEAU XXVIII

LaZrF_7	Blanc
CeZrF_7	Blanc
PrZrF_7	Vert
NdZrF_7	Violet
SmZrF_7	Blanc
EuZrF_7	Blanc
GdZrF_7	Blanc
TbZrF_7	Blanc
DyZrF_7	Blanc
HoZrF_7	Blanc
ErZrF_7	Rose
TmZrF_7	Blanc
YbZrF_7	Blanc
LuZrF_7	Blanc
YZrF_7	Blanc

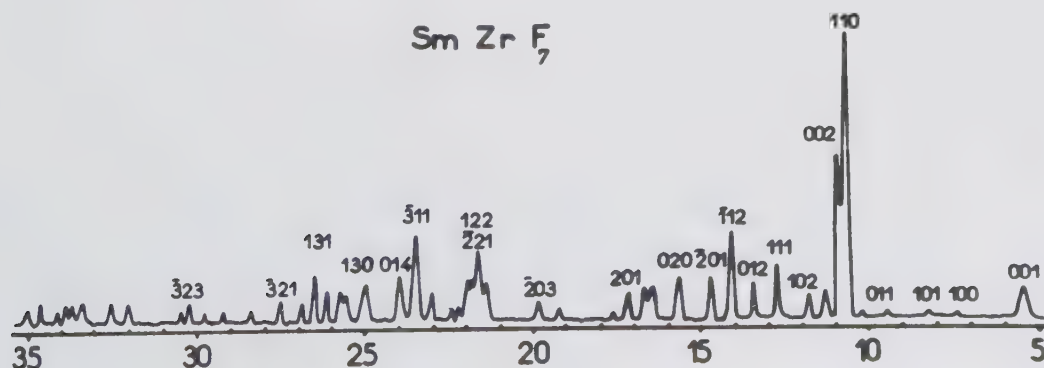


Figure 26

TABLEAU XXIX

Paramètres des composés LnZrF_7

Ln	a	b	c	α	β	γ	$V(\text{\AA})^3$
La	6,295 (3)	5,835 (2)	8,478 (3)	90,00	102,30 (4)	90,00	303,62
Ce	6,275 (2)	5,810 (1)	8,448 (2)	90,00	102,65 (3)	90,00	300,32
Pr	6,227 (3)	5,805 (3)	8,404 (4)	90,00	103,02 (5)	90,00	298,02
Nd	6,202 (4)	5,772 (2)	8,383 (3)	90,00	103,05 (6)	90,00	297,74
Sm	6,154 (4)	5,733 (4)	8,233 (3)	90,00	102,55 (7)	90,00	285,72
Eu	6,123 (4)	5,722 (3)	8,264 (4)	90,00	103,08 (7)	90,00	282,10
Gd	6,093 (4)	5,718 (3)	8,257 (3)	90,00	103,28 (8)	90,00	279,52
Tb	6,073 (3)	5,690 (1)	8,225 (2)	90,00	103,36 (2)	90,00	276,61
Dy	6,044 (5)	5,687 (2)	8,171 (2)	90,00	103,12 (3)	90,00	273,59
Ho	6,015 (3)	5,652 (4)	8,131 (3)	90,00	103,29 (4)	90,00	269,08
Er	5,993 (4)	5,663 (2)	8,139 (3)	90,00	103,32 (3)	90,00	268,84
Tm	5,939 (2)	5,638 (1)	8,099 (1)	90,00	103,23 (2)	90,00	264,06
Yb	5,950 (2)	5,613 (2)	8,074 (1)	90,00	103,40 (2)	90,00	262,32
Lu	5,939 (5)	5,605 (2)	8,058 (3)	90,00	103,43 (3)	90,00	260,95
Y	5,971 (5)	5,651 (2)	8,124 (3)	90,00	103,30 (4)	90,00	266,84

Le tableau XXX donne, pour ce composé, la liste des distances observées et calculées, ainsi que l'indexation et les intensités correspondantes.

C) EVOLUTION DES MAILLES

Nous avons reporté sur la figure 27 l'évolution du volume de maille en fonction de la nature de la terre rare, et à titre de comparaison, l'évolution des rayons ioniques. Les valeurs de ces derniers sont celles qu'indiquent PREWITT et SHANNON pour les ions Ln^{3+} en coordination 8. Nous verrons que c'est, en effet, la coordination de la terre rare dans cette structure. L'examen de deux courbes montre que la contraction du volume de maille est cohérente avec la décroissance régulière du rayon ionique de la terre rare. Ce phénomène de contraction lantha-

TABLEAU XXX

hkl	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	hkl	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀
001	8,087	8,089	11	$\overline{122}$ }	2,088	2,089	24
100	5,993	5,998	4	$\overline{221}$ }			
$\overline{101}$	5,437	5,433	5	220	2,072	2,073	15
011	4,675	4,680	4	$\overline{104}$	2,063	2,060	13
110	4,144	4,146	100	212	2,040	2,043	6
002	4,043	4,044	53	004	2,022	2,022	10
$\overline{111}$	3,944	3,945	11	023 }	1,968	1,968	12
$\overline{102}$	3,769	3,765	10	$\overline{222}$ }			
111	3,476	3,478	20	$\overline{311}$	1,930	1,931	28
012	3,304	3,306	13	014	1,907	1,907	14
$\overline{112}$	3,151	3,148	32	130	1,821	1,822	15
$\overline{201}$	3,040	3,042	14	123 }	1,786	1,786	11
020	2,866	2,869	14	$\overline{214}$ }			
$\overline{202}$	2,717	2,716	10	131	1,752	1,752	12
$\overline{211}$	2,685	2,687	7	213 }	1,727	1,728	17
201	2,622	2,627	6	$\overline{313}$ }			
$\overline{121}$	2,537	2,537	4	032 }	1,704	1,705	9
022	2,339	2,340	5	$\overline{132}$			
$\overline{203}$	2,273	2,273	6	$\overline{321}$	1,669	1,668	9
113 }	2,114	2,114	14				
$\overline{213}$ }							

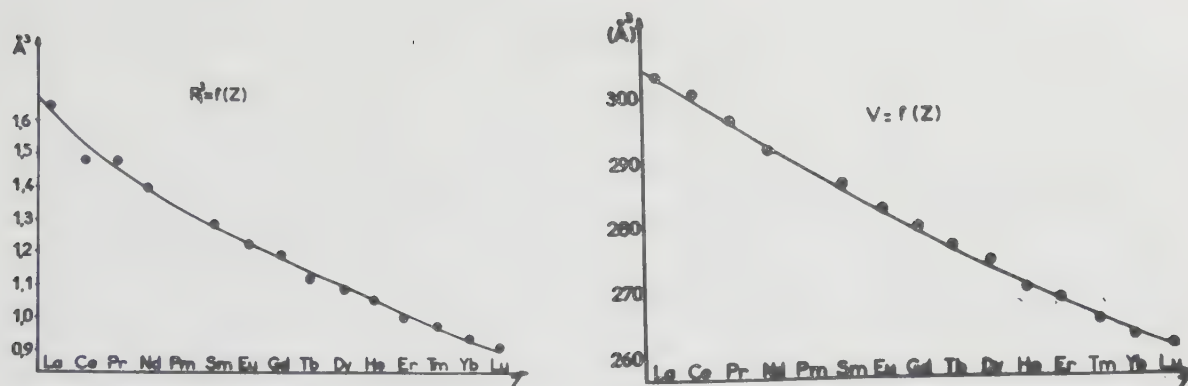


Figure 27

nidique est ici particulièrement net en raison de l'isotypie complète des quatorze composés.

II - ETUDE STRUCTURALE

A) ETUDE PRELIMINAIRE

1) Préparation des cristaux

Un mélange équimoléculaire $\text{SmF}_3\text{-ZrF}_4$ est porté à 1000°C , pendant plusieurs jours, en tube scellé de nickel. Il est ensuite refroidi lentement jusqu'à 700°C . La préparation contient de nombreux cristaux parallélépipédiques de 1 à 2 mm d'arête. Ils sont transparents et très légèrement colorés en jaune. Un tri, sous lumière polarisée, permet d'éliminer les monocristaux maclés.

2) Détermination de maille et de groupe d'espace

L'étude sur chambre de Weissenberg et de précession nous a permis de déterminer le système et les paramètres de maille. Les extinctions systématiques $0k0$ ($k = 2n+1$) nous ont conduit à choisir le groupe d'espace P_{21} . Le tableau XXXI résume les résultats obtenus. La mesure de densité impose deux motifs par maille.

3) Mesure des intensités

L'enregistrement des intensités a été effectué par un diffractomètre automatique NONIUS CAD 3 ($\lambda \text{MoK}\alpha = 0,711 \text{ \AA}$) sur un monocristal de

SmZrF₇ préalablement taillé en sphère de rayon $r = 0,275$ mm ($\mu R = 3,33$)

TABLEAU XXXI

Maille monoclinique		
$a = 6,154 (4) \text{ \AA}$	$b = 5,739 (6) \text{ \AA}$	$c = 8,299 (4) \text{ \AA}$
$\beta = 102^\circ 89$		
$d_{\text{cal.}} = 4,32$	$d_{\text{exp.}} = 4,16$	$Z = 2$
Groupe de Laue : 2/m		
Groupe spatial : P_{21}		

Sur 5423 réflexions enregistrées, un nombre de 5229 intensités a été conservé, répondant au critère $\frac{\sigma(I)}{I} < 0,20$ avec :

$$\frac{\sigma(I)}{I} = \left[I_M + \tau^2(F_1 + F_2) \right]^{+1/2} \left[I_M - \tau(F_1 + F_2) \right]$$

Dans cette formule, on note par τ le rapport du temps de comptage de la réflexion (I_M) sur le temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$). Dans notre cas, $\tau = 0,5$.

En opérant la moyenne des intensités équivalentes du groupe :

$$I_{hkl} = I_{h\bar{k}l} = I_{h\bar{k}\bar{l}} \quad \text{et} \quad I_{h\bar{k}l} = I_{hkl}$$

nous avons obtenu 2746 réflexions indépendantes. Les corrections d'absorption ont été effectuées par interpolation de Lagrange de la fonction $A^* = f(\sin \theta)$ (A^* = facteur d'absorption). Les valeurs de A^* sont celles données pour $\mu R = 3,33$ dans les Tables Internationales de Cristallographie.

B) RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La position des atomes de zirconium et de samarium a été déterminée à l'aide de la fonction de Patterson. Nous avons utilisé, pour le calcul des facteurs de diffusion, la formulation de VAND, ELLAND et PEPINSKY modifiée par FORSYTH et WELLS (19) :

$$f_j = A \exp \frac{-a \sin^2 \theta}{\lambda^2} + B \exp \frac{-b \sin^2 \theta}{\lambda^2} + C$$

Les constantes A, B, C, a et b ont été calculées par MOORE (20). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées ; les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont extraits des Tables Internationales de Cristallographie.

Les atomes de fluor ont pu être localisés dans la maille à l'aide d'une série de Fourier différence tridimensionnelle.

Les coordonnées de position x, y, z des différents atomes ont été affinées par moindres carrés au moyen du programme AMAT, adaptation d'un programme SFLS par J.Y. LE MARQUILLE, au Laboratoire de Cristallographie du Professeur D. GRANDJEAN. La fonction minimisée est :

$$\sum \omega (|F_o| - Z_K |F_c|)^2, \text{ avec :}$$

F_o : facteur de structure observé

F_c : facteur de structure calculé

Z_K : constante d'échelle

ω : facteur de pondération.

Le schéma de pondération utilisé est celui de STOUT et JENSEN (21), repris par GRANT, KILLEAN et LAWRENCE (22).

$$\frac{1}{\omega} = \sigma^2(F_o) = \frac{K}{4 LP} \frac{\sigma(I)^2}{I} + p^2 I$$

K est une constante d'échelle et p la constante de stabilité que nous avons prise égale à 0,02 dans notre cas.

Dans un premier temps, nous avons affiné les coordonnées de position et les facteurs d'agitation thermique isotropes. Nous avons obtenu un facteur R :

$$R = \frac{\sum (|F_o| - Z_K |F_c|)}{\sum |F_o|} = 0,07.$$

L'affinement a porté, dans un deuxième temps, sur les coordonnées et sur les facteurs d'agitation thermique anisotropes. Nous avons choisi un seuil de rejet $|F_o - F_c| < 10\sigma$, de sorte que 2672 intensités ont été retenues. En même temps, nous avons effectué la correction de l'extinction secondaire. Les valeurs finales obtenues sont $R = 0,028$ et $R_H = 0,041$ avec :

$$R_H = \left[\frac{\sum \omega (|F_o| - Z_K |F_c|)^2}{\sum \omega F_o^2} \right]^{1/2}$$

Le tableau XXXII rassemble les coordonnées de positions x, y, z et les facteurs d'agitation thermique des divers atomes indépendants.

TABLEAU XXXII

	X	Y	Z	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Sm	.15527 (1)	.25000 (0)	.18737 (1)	.00371 (3)	.00533 (3)	.00144 (2)	-.00004 (3)	.00041 (1)	-.00004 (2)
Zr	.31456 (4)	.24736 (10)	.72632 (3)	.00338 (4)	.00450 (5)	.00143 (3)	.00013 (8)	.00076 (2)	.00005 (6)
F ₁	.25920 (46)	.26118 (137)	.47928 (34)	.01134 (50)	.02030 (97)	.00239 (25)	-.00085 (105)	.00072 (26)	.00264 (73)
F ₂	.47978 (50)	.02247 (62)	.26888 (47)	.01103 (71)	.01062 (76)	.00589 (42)	.00546 (52)	.00089 (38)	.00015 (38)
F ₃	.87392 (62)	.46011 (66)	.28172 (47)	.01352 (73)	.01193 (73)	.00659 (41)	.00802 (60)	.00405 (43)	.00187 (42)
F ₄	.05264 (52)	.46270 (61)	.71208 (42)	.00917 (58)	.01110 (65)	.00554 (38)	.00483 (48)	.00143 (32)	-.00058 (35)
F ₅	.36152 (39)	.24975 (110)	.97216 (28)	.00761 (40)	.01749 (69)	.00189 (24)	-.00315 (86)	.00137 (21)	.00211 (64)
F ₆	.58398 (56)	.04446 (64)	.74250 (50)	.00932 (65)	.01016 (68)	.00711 (43)	.00619 (49)	.00305 (39)	.00122 (42)
F ₇	.93419 (53)	.08751 (57)	.96796 (39)	.01108 (59)	.01011 (65)	.00386 (34)	-.00245 (46)	-.00011 (31)	-.00174 (33)

C) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La projection de la structure sur le plan (a, c) est reportée sur la figure 28. Les distances et angles calculés sont donnés au tableau XXXIII. Avant de décrire le développement tridimensionnel de la structure, nous examinerons l'environnement des cations Zr^{4+} et Sm^{3+} .

1) Polyèdre de coordination

Chaque atome de zirconium est au centre d'un octaèdre représenté sur la figure 29. Les six distances Zr-F sont égales à 2,006 Å en moyenne, avec un écart maximum de 0,6 %. Le tableau XXXIV donne l'équation des trois plans moyens définissant l'octaèdre, ainsi que les écarts à ces plans.

La coordinence du samarium est de 8. Le polyèdre SmF_8 est repré-

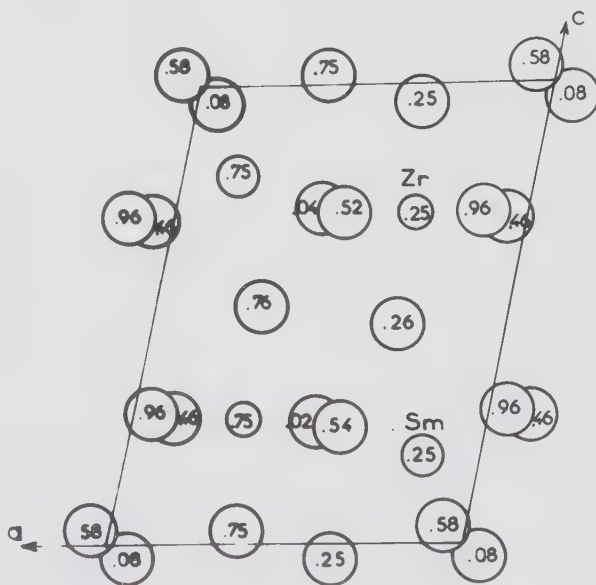


Figure 28

TABLEAU XXXIII

Principaux angles et distances interatomiques dans SmZrF_7 . L'écart type figure entre parenthèses. Les angles sont exprimés en centièmes de degré.

Distances Zr-F	Angles F-Zr-F
$\text{Zr} - \text{F}_1 : 2,003 (2)$ $\text{Zr} - \text{F}'_2 : 2,018 (3)$ $\text{Zr} - \text{F}'_3 : 2,008 (3)$ $\text{Zr} - \text{F}_4 : 2,014 (3)$ $\text{Zr} - \text{F}_5 : 1,996 (2)$ $\text{Zr} - \text{F}_6 : 2,006 (3)$	$\text{F}_1\text{-Zr-F}'_2 : 87^\circ 25 (17)$ $\text{F}_1\text{-Zr-F}'_3 : 91^\circ 91 (17)$ $\text{F}_1\text{-Zr-F}_4 : 87^\circ 96 (16)$ $\text{F}_1\text{-Zr-F}_6 : 92^\circ 34 (17)$ $\text{F}_5\text{-Zr-F}'_2 : 91^\circ 56 (15)$ $\text{F}_5\text{-Zr-F}'_3 : 89^\circ 45 (15)$ $\text{F}_5\text{-Zr-F}_4 : 89^\circ 27 (14)$ $\text{F}_5\text{-Zr-F}_6 : 90^\circ 38 (15)$ $\text{F}_6\text{-Zr-F}'_2 : 86^\circ 99 (15)$ $\text{F}_6\text{-Zr-F}'_3 : 89^\circ 33 (15)$ $\text{F}'_3\text{-Zr-F}'_2 : 176^\circ 19 (15)$ $\text{F}_1\text{-Zr-F}_5 : 176^\circ 98 (17)$ $\text{F}_6\text{-Zr-F}_4 : 177^\circ 61 (14)$
Distances Sm-F	Angles F-Sm-F
$\text{Sm} - \text{F}_1 : 2,364 (2)$ $\text{Sm} - \text{F}_2 : 2,355 (3)$ $\text{Sm} - \text{F}_3 : 2,381 (4)$ $\text{Sm} - \text{F}'_4 : 2,348 (3)$ $\text{Sm} - \text{F}_5 : 2,411 (2)$ $\text{Sm} - \text{F}'_6 : 2,314 (3)$ $\text{Sm} - \text{F}_7 : 2,221 (2)$ $\text{Sm} - \text{F}'_7 : 2,324 (3)$	$\text{F}_1\text{-Sm-F}_2 : 72^\circ 70 (14)$ $\text{F}_1\text{-Sm-F}_3 : 72^\circ 52 (14)$ $\text{F}_1\text{-Sm-F}'_4 : 72^\circ 68 (14)$ $\text{F}_1\text{-Sm-F}'_6 : 73^\circ 05 (14)$ $\text{F}_5\text{-Sm-F}_7 : 73^\circ 73 (12)$ $\text{F}_5\text{-Sm-F}'_7 : 71^\circ 84 (12)$ $\text{F}_7\text{-Sm-F}'_7 : 82^\circ 48 (12)$ $\text{F}_1\text{-Sm-F}_7 : 145^\circ 87 (14)$ $\text{F}_1\text{-Sm-F}'_7 : 121^\circ 48 (14)$ $\text{F}_1\text{-Sm-F}_5 : 133^\circ 81 (14)$

TABLEAU XXXIV

Plans moyens relevés dans le polyèdre ZrF_6 avec les écarts à ces plansEquation du plan moyen $F_1-F'_2-F_5-F'_3-Zr$

$$0,8007 x - 0,5971 y + 0,0473 z + 0,0902 = 0$$

Ecarts à ce plan	$\overset{\circ}{\text{\AA}}$
F_1	- 0,055
F'_2	+ 0,058
F_5	- 0,054
F'_3	+ 0,057
Zr	- 0,006
F_4	- 2,019
F_6	+ 1,998

Equation du plan moyen $F_1-F_6-F_5-F_4-Zr$

$$0,5947 x + 0,8020 y + 0,0554 z - 0,0184 = 0$$

Ecarts à ce plan	$\overset{\circ}{\text{\AA}}$
F_1	- 0,003
F_6	+ 0,016
F_5	- 0,003
F_4	+ 0,016
Zr	- 0,025
F'_2	+ 1,990
F'_3	- 2,032

Equation du plan moyen $F_6-F'_2-F_4-F'_3-Zr$

$$0,0644 x - 0,0157 y - 0,9978 z + 5,8430 = 0$$

Ecarts à ce plan	$\overset{\circ}{\text{\AA}}$
F_6	- 0,011
F'_2	+ 0,013
F_4	- 0,011
F'_3	+ 0,013
Zr	- 0,004
F_1	+ 1,996
F_5	- 1,999

TABLEAU XXXV

Plan moyen et écarts à ce plan montrant que le polyèdre SmF_8 peut être considéré comme ayant une partie octaédrique $\text{F}_1\text{F}'_6\text{F}_3\text{F}'_4\text{F}_2$, le sixième sommet est remplacé par le triangle $\text{F}_7\text{F}'_7\text{F}_5$.

Equation du plan moyen $\text{F}'_6\text{F}_3\text{F}'_4\text{F}_2$:

$$0,0475 x + 0,0297 y + 0,9984 z - 2,281 = 0$$

Ecart à ce plan	° Å
F'_6	- 0,010
F_3	+ 0,010
F'_4	- 0,010
F_2	+ 0,010
Sm	- 0,696
F_1	+ 1,667
F_7	- 2,541
F'_7	- 1,906
F_5	- 2,356

senté à la figure 30. Les huit distances Sm-F varient de 2,221 Å (Sm-F₇) à 2,411 Å (Sm-F₅). Cinq atomes de fluor (F₁, F₃, F'₆, F₂, F'₄) du polyèdre SmF₈ forment une pyramide ; les trois autres atomes (F₅, F₇, F'₇)

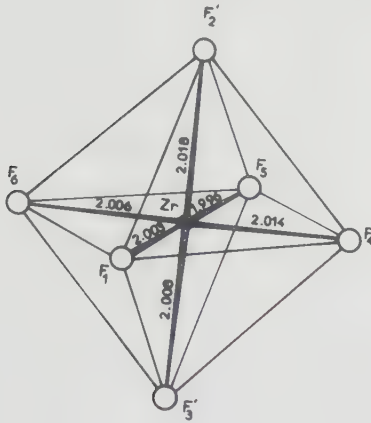


Figure 29

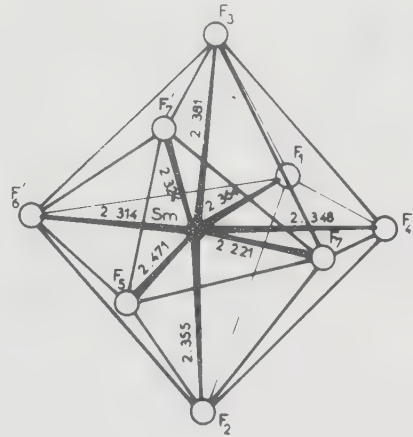


Figure 30

forment un triangle situé à l'aplomb de la base. Nous avons indiqué dans le tableau XXXV l'équation du plan moyen F₃F'₆F₂F'₄ et les écarts à ce plan des atomes F₁, Sm, F₇, F'₇, F₅.

Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un octaèdre MF₆ dont un des sommets a été remplacé par trois fluors formant un triangle. On peut également considérer que six fluors entourant l'atome de samarium forment un prisme triangulaire, les deux derniers fluors se trouvant à l'aplomb de deux des trois faces du prisme (bicapped trigonal prism). Ce polyèdre fréquemment rencontré pour les terres rares est toutefois ici légèrement déformé, les deux plans de base n'étant plus rigoureusement parallèles. Ces deux représentations idéalisées du polyèdre SmF₈ sont données aux figures 31 et 32.

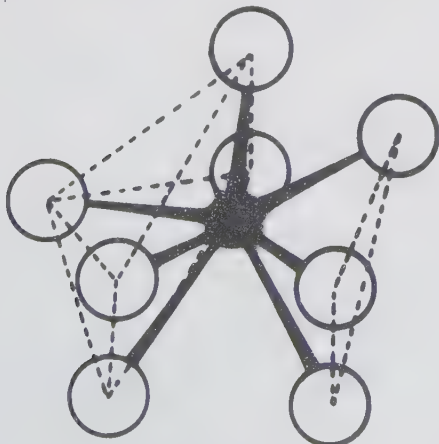


Figure 31

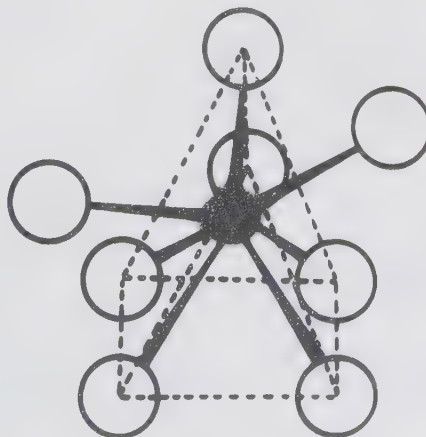


Figure 32

2) Association des polyèdres

Les polyèdres SmF_8 et ZrF_6 alternent dans la structure. Par mise en commun d'un sommet, on obtient un bipolyèdre SmZrF_{13} représenté sur la figure 33. Ce motif de base permet de reconstituer la structure.

Ces bipolyèdres s'associent en effet entre eux par mise en commun des quatre fluors du plan équatorial de l'octaèdre ZrF_6 c'est-à-dire F'_2, F_4, F'_3, F_6 , et des quatre fluors du plan carré de SmF_8 (soit F_2, F'_4, F_3, F'_6).

Les polyèdres sont associés en tête bêche. L'ensemble forme ainsi dans l'espace, une bicouche d'épaisseur $e = c \sin \theta \approx 8 \text{ \AA}$, et qui se développe parallèlement au plan $(\vec{a}, \vec{b})$. La figure 34 reproduit, de façon idéalisée, la projection sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. En d'autres termes, cette figure représente le plan de base de la bicouche, tandis que la figure suivante (figure 35) nous montre cette même bicouche vue par la tranche, c'est-à-dire projetée sur le plan $(\vec{a}, \vec{c})$.

Remarquons qu'à ce niveau de la description, nous n'avons pas encore précisé le rôle des sommets disponibles du bipolyèdre SmZrF_{13} .

3) Association des bicouches

Ce sont ceux-ci qui permettent aux bicouches de s'associer entre elles : la sommet A de l'octaèdre ZrF_6 devient l'élément B' du triangle délimitant le polyèdre SmF_8 de la bicouche suivante,

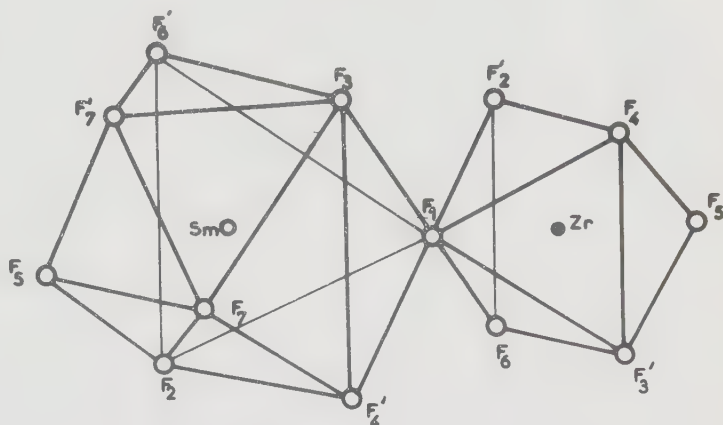


Figure 33

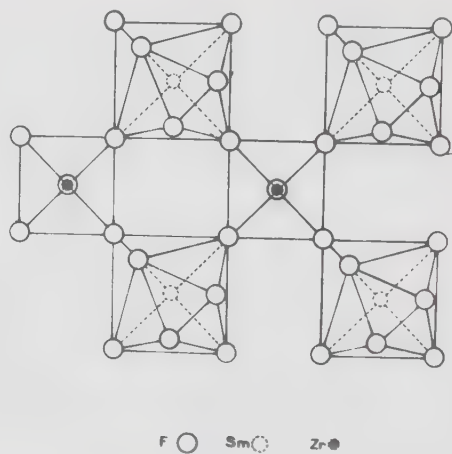


Figure 34

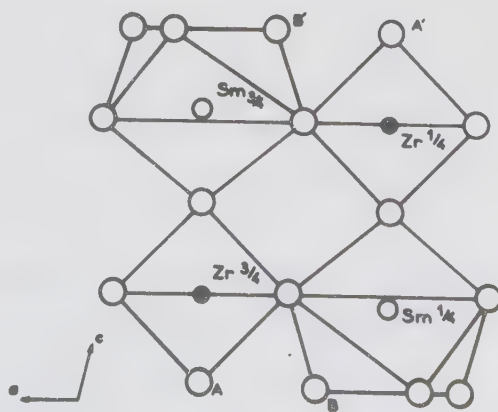


Figure 35

comme le montre la figure 36. Le plan de projection est un plan contenant les atomes Sm et Zr ; un tel plan est sensiblement perpendiculaire à la direction (110).

Nous avons appelé P et Q deux plans anioniques importants dans cette structure. Le plan P qui est le plan de jonction des bicouches est deux fois plus dense en fluor que le plan Q, plan médian des bicouches.

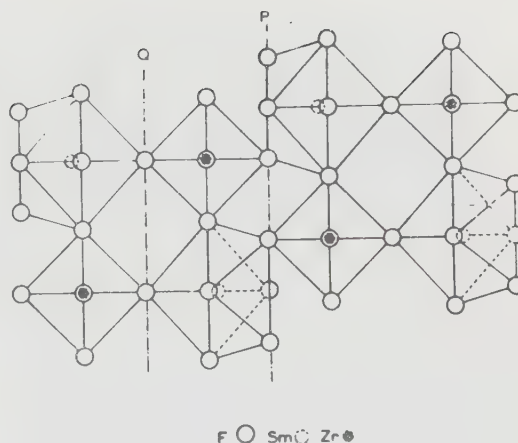


Figure 36

Deux caractéristiques essentielles de cette structure peuvent être soulignées :

1°) l'existence de sites inoccupés dans le plan Q, c'est-à-dire à l'intérieur des bicouches ;

2°) l'existence d'un plan de cisaillement (plan P) provoquant le décalage des blocs ayant une épaisseur de deux octaèdres les uns par rapport aux autres.

D) DISCUSSION

Les fluorozirconates LnZrF_7 , de formule plus générale $\text{MF}_{3,5}$, se situent sur le plan cristallographique entre les fluorures MF_3 apparentés à ReO_3 et les fluorures MF_4 . Il est difficile d'idéaliser la structure de ZrF_4 , par contre la structure de SnF_4 peut être directement reliée au type ReO_3 , en supposant un cisaillement de tous les plans d'octaèdres d'une même famille suivant le vecteur de déplacement $\frac{1}{2}(101)$. La figure 37 montre le résultat obtenu par cisaillement de tous les plans 001, 100 ou 010 du réseau ReO_3 idéal représenté figure 37a. Le glissement qui libère les sommets communs aux couches d'octaèdres provoque l'apparition de plans d'octaèdres de formule MF_4 qui s'empilent de façon purement électrostatique.

Dans les structures classiques, obtenues par cisaillement, et dérivées de ReO_3 , le glissement des plans d'octaèdres amène un renforcement de la jonction entre eux, puisque ces octaèdres s'associent après le cisaillement par les arêtes. Ce phénomène conduit à des phases ordonnées

MX_{3-x} appelées phases de MAGNELI, dont une excellente étude a été récemment publiée par BURSILL et HYDE (23).

Dans le cas présent, le désaccouplement de ces plans d'octaèdres augmente le rapport anions/cations, et provoque l'apparition de phases de formule MX_{3+x} ; x varie suivant le nombre de plans d'octaèdres affecté par ce glissement ; SnF_4 correspond au cas limite $x = 1$, où tous les plans d'une même famille ont glissé suivant la direction (101).

La structure de $SmZrF_7$ apparaît comme un cas intermédiaire ; en effet, il est possible d'idéaliser la structure de $SmZrF_7$, comme le montre la figure 37b. Le motif est constitué de bicouches rappelant le motif ReO_3 ; ces bicouches contenant les atomes de samarium et de zirconium régulièrement ordonnés s'empilent de telle sorte que les pointes libres de chaque bicouche viennent augmenter la coordinence de chaque atome de samarium. Le vecteur de déplacement de la bicouche est de l'ordre de $\frac{1}{4}$ (101) ; les indices se rapportent à la maille élémentaire, type ReO_3 .

Par rapport au schéma idéalisé, l'atome de fluor qui se trouve au sommet de l'octaèdre de samarium subit un léger déplacement. Comme le montre la figure 36, chaque atome de samarium se trouve coordonné par cinq fluors situés à l'intérieur de la bicouche, et trois autres atomes de fluor dans le plan de cisaillement. Deux de ces trois fluors sont communs à deux autres samariums, un est commun à un atome de zirconium de la couche inférieure.

La bicouche, dont l'épaisseur est de deux plans d'octaèdres, a pour formule $MX_{5/2}X = MX_{3,5}$, puisque, dans chaque octaèdre, cinq fluors sont communs à deux atomes métalliques, le sixième fluor en pointe étant non partagé.

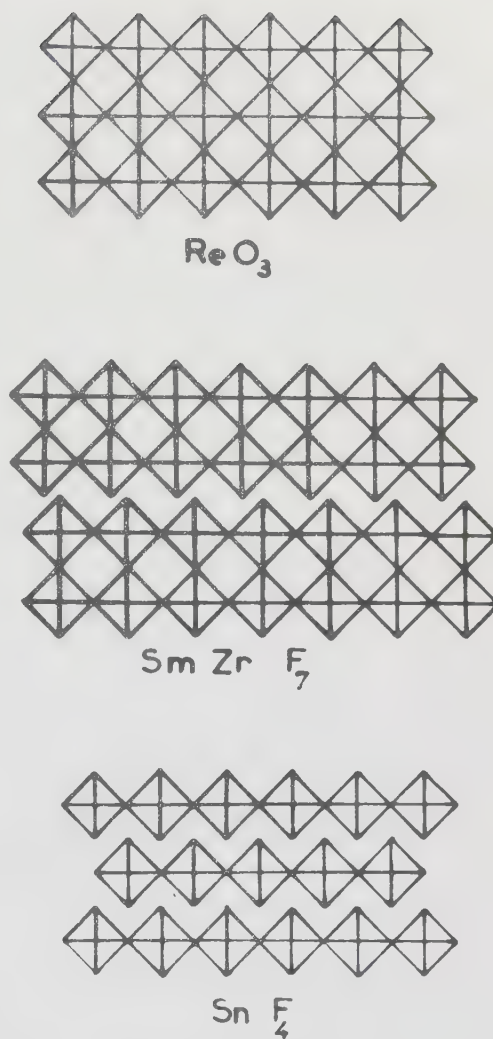


Figure 37

Il est raisonnable d'imaginer l'existence de composés parfaitement ordonnés, de formule MX_{3+x} , avec $0 < x < 1$, dont la structure puisse être décrite par l'association de couches de type ReO_3 plus ou moins épaisses, et donnant lieu à une systématique analogue à celle proposée par MAGNELI pour les structures en cisaillement MX_{3-x} .

Par ailleurs, puisque l'arrangement des atomes à l'intérieur des bicouches est de type ReO_3 , il est sans doute possible d'y insérer un certain nombre d'ions F^- , comme nous l'avons vu précédemment dans l'étude des systèmes $\text{MF}_2\text{-ZrF}_4$. Nous avons pu vérifier cette hypothèse dans l'étude du système $\text{SmF}_3\text{-ZrF}_4$.

III - ETUDE DU SYSTEME $\text{SmF}_3\text{-ZrF}_4$

A) PREPARATION - PRESENTATION

Différents mélanges des fluorures SmF_3 et ZrF_4 ont été traités par les techniques habituelles (Annexe I), à 900°C , pendant 24 heures ou plus. L'équation de réaction peut s'écrire, dans le cas général :



Les préparations sont généralement trempées ; mais la trempe ne semble pas avoir d'influence sensible sur le produit final. Les phases sont identifiées d'après leur diagramme de rayons X. La figure 38 rassemble les résultats obtenus.

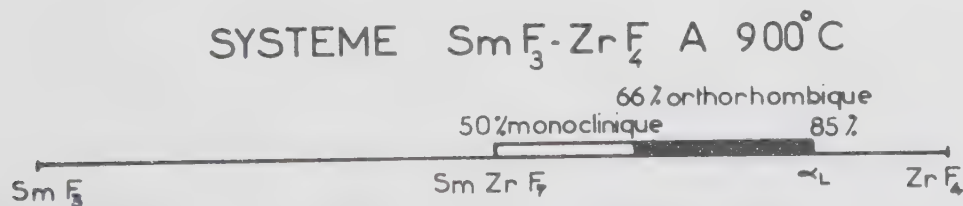


Figure 38

1) Lorsque $x < 0,5$, le domaine est biphasique. On note, dans le diagramme X, les raies caractéristiques de SmZrF_7 et celles du fluorure SmF_3 . Les paramètres de la phase monoclinique étant ceux de SmZrF_7 , on peut en conclure à l'absence de domaine $\text{Sm}_{1+u}\text{Zr}_{1-u}\text{F}_{7-u}$ déficitaire

en anions par rapport à la structure que nous venons de décrire.

2) Lorsque $0,5 < x < 0,66$, on observe une phase monoclinique qui semble évoluer continuellement avec x . Les figures 39 a et b montrent les diagrammes de diffraction pour $x = 0,50$ et $x = 0,60$. On constate une évolution des intensités et des paramètres de maille.

3) Lorsque $0,66 < x < 0,86$, la phase monoclinique disparaît, mais l'on n'observe toujours pas de tétrafluorure. Le spectre X se simplifie. Nous avons pu l'indexer en orthorhombique (figure 39c). Il y a donc un réarrangement de la structure précédente. Les paramètres de maille correspondant à la composition $\text{Sm}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,8}$ sont :

$$\begin{aligned} a &= 12,019 \text{ \AA} \\ b &= 11,740 \text{ \AA} \\ c &= 11,597 \text{ \AA} ; \end{aligned}$$

Nous donnons au tableau XXXVI l'indexation et les intensités du diagramme de poudre.

Une étude sur monocristal devrait nous permettre, dans un premier temps, de vérifier la symétrie de cette phase, puis de décrire cette structure.

B) DISCUSSION

1) Domaine monoclinique

La structure de SmZrF_7 permet de rendre compte de l'existence de la phase non stoechiométrique monoclinique. Nous avons vu, en effet,

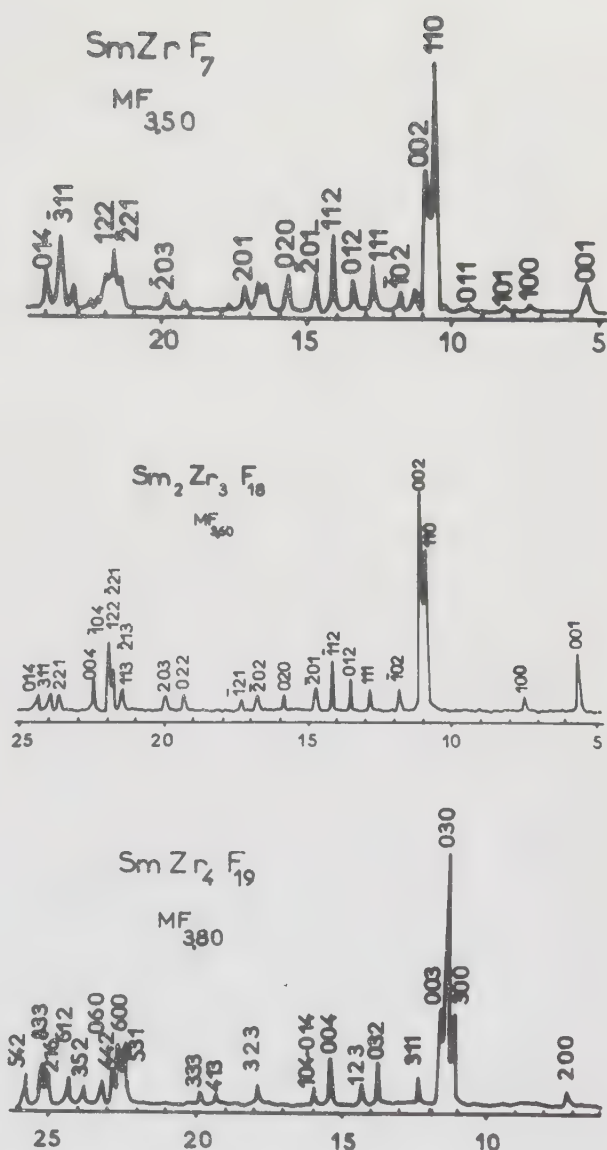


Figure 39

TABLEAU XXXVI

hkl	d_{obs}	d_{cal}	I/I ₀
200	6,04	6,01	3
300	3,99	4,00	32
030	3,91	3,91	100
003	3,86	3,865	35
311	3,592	3,604	10
032	3,236	3,243	15
123	3,110	3,118	10
004	2,893	2,900	17
104	2,810	2,815	4
014			
323	2,510	2,514	8
413	2,326	2,325	3
333	2,284	2,287	4
531	2,018	2,017	12
600	2,002	2,003	20
442	1,977	1,974	10
060	1,955	1,956	8
612	1,867	1,869	7
216	1,819	1,818	9
533	1,809	1,808	12

que cette structure peut être décrite de façon idéalisée comme résultant de l'association de feuillets de type ReO_3 et ayant une épaisseur de deux octaèdres (figure 40). On peut donc penser que le zirconium se substitue au samarium dans les sites cationiques ; le fluor excédentaire vient alors s'insérer de façon désordonnée dans la partie centrale du feuillet.

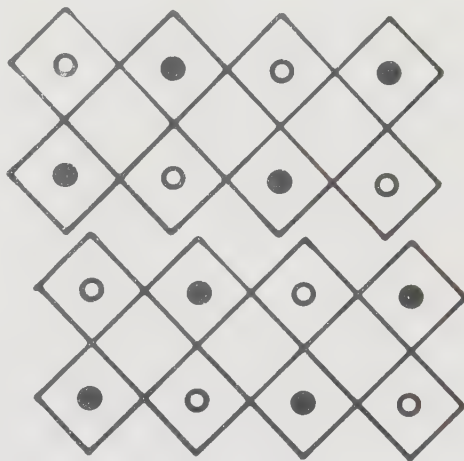


Figure 40

Cette insertion est du même type que celle constatée dans l'étude des systèmes $\text{MF}_2\text{-ZrF}_4$.

Il est probable que l'évolution des paramètres de maille et des intensités des plans hkl dépend beaucoup plus de la substitutions Sm/Zr que de la modification du réseau anionique.

2) Domaine orthorhombique

En l'absence de données structurales précises, il n'est pas possible de rendre compte de la même manière de l'existence du domaine orthorhombique. Nous pouvons cependant avancer une hypothèse, compatible avec les trois observations suivantes :

- a) l'apparente symétrie orthorhombique de cette phase,
- b) la valeur des paramètres ($a \sim b \sim c \sim 12 \text{ \AA}$) correspond à la distance séparant trois octaèdres de type ReO_3 ,
- c) cette phase n'apparaît que dans les régions riches en ZrF_4 , c'est-à-dire pour un taux élevé de fluor excédentaire par rapport à la formulation MF_3 .

Nous supposons, en conséquence, que la structure de cette phase résulte, non plus de l'alternance de doubles feuillets ReO_3 , mais de la succession : feuillet double - feuillet simple - feuillet double - etc... Ceci nous conduit à la représentation idéalisée de la figure 41. Par rapport à SmZrF_7 , ce modèle amène bien l'angle monoclinique β à 90° et le paramètre c à une valeur voisine de $12 \text{ \AA}$. Enfin

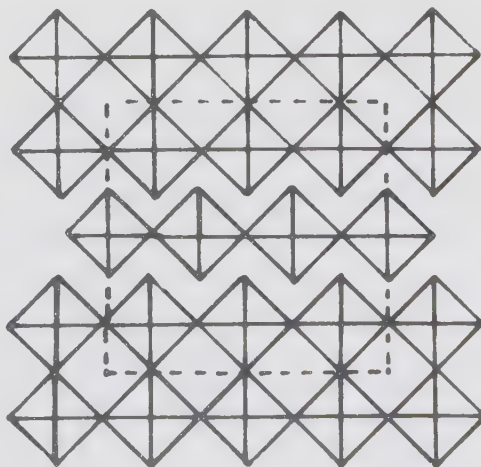


Figure 41

le double cisaillement de la structure entraîne un enrichissement supplémentaire en anions.

CHAPITRE IV

TRANSFORMATIONS ORDRE-DESORDRE DANS LES FLUOROZIRCONATES



I - TRANSFORMATION MONOCLINIQUE $\rightarrow$ CUBIQUE

A) INTRODUCTION

L'étude des solutions solides $\text{MF}_2\text{-ZrF}_4$ nous a montré que, pour la composition globale $\text{MF}_{3,5}$, les phases obtenues cristallisent toujours dans le système cubique, même lorsque le métal divalent est le calcium. L'ion Ca^{2+} est en effet assez volumineux ($R_i > 1 \text{ \AA}$) et se trouve le plus souvent en coordinence élevée.

Il est donc plausible d'imaginer l'existence de variétés cubiques de LnZrF_7 . Ces phases de haute symétrie ont d'autant plus de chances d'exister que la terre rare est plus petite.

B) RESULTATS

Nous avons pu isoler des phases cubiques dans les cas où $\text{Ln} = \text{Er}$, Tm , Yb , Lu . Suivant la température à laquelle s'effectue la synthèse, nous obtenons, après trempe rapide, soit la variété monoclinique, soit une variété cubique. Nous avons représenté sur la figure 42 les domaines d'existence en fonction de la température. On constate une diminution

régulière de la température de transformation monoclinique cubique en fonction de la terre rare. Le tableau XXXVII rassemble les valeurs des paramètres de maille correspondants. Les règles d'extinction constatées sur le spectre de poudre sont, pour les phases cubiques, celles d'un groupe F.

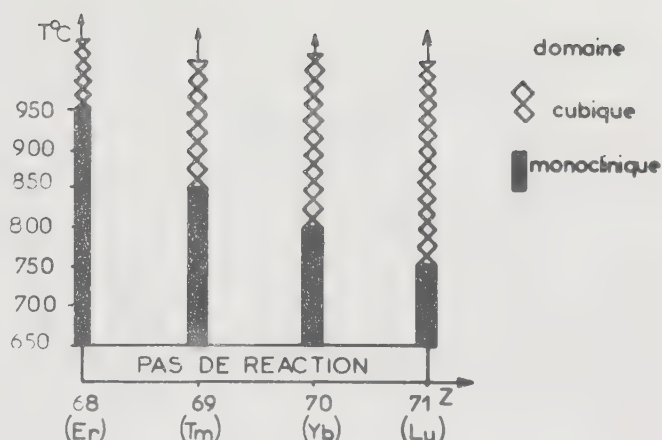


Figure 42

TABLEAU XXXVII

Composés	Paramètres a(Å) de la variété cubique ordonnée	Paramètres (Å) de la variété monoclinique			
		a	b	c	β
ErZrF ₇	8,116 (2)	5,993 (4)	5,663 (2)	8,139 (3)	103,32 (3)
TmZrF ₇	8,155 (2)	5,939 (2)	5,638 (1)	8,099 (1)	103,23 (2)
YbZrF ₇	8,130 (2)	5,950 (3)	5,613 (2)	8,074 (1)	103,40 (2)
LuZrF ₇	8,092 (2)	5,939 (5)	5,605 (2)	8,058 (3)	103,43 (3)

C) CAS DU COMPOSE ErZrF₇

Ce tableau laisse apparaître une anomalie : le paramètre de ErZrF₇ cubique est, en effet, plus faible que celui de TmZrF₇, ce qui est contraire à ce que l'on attend. La variation du paramètre a en fonction du numéro atomique (figure 43) souligne encore davantage cette anomalie. D'autre part, l'examen du spectre X de la forme cubique (figure 44) montre toujours l'existence de faibles raies correspondant au fluorure ErF₃, quelles que soient les conditions expérimentales. Nous devons donc en conclure que le composé ErZrF₇ n'existe pas sous sa forme cubique.

Afin d'identifier cette phase cubique en équilibre avec ErF₃, nous avons entrepris l'étude du système ErF₃-ZrF₄.

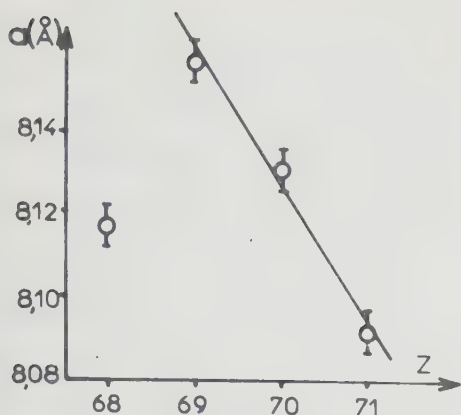


Figure 43

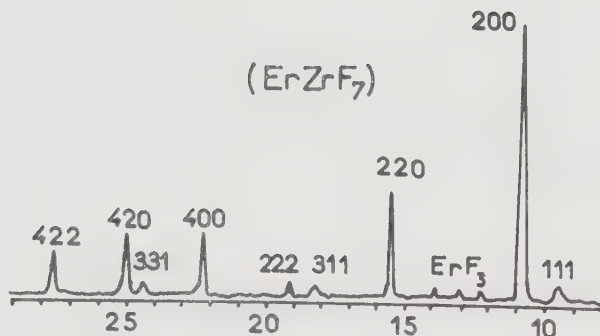


Figure 44

D) ETUDE DU SYSTEME $\text{ErF}_3\text{-ZrF}_4$ A 1000°C

Cette étude, dont les résultats sont rassemblés sur la figure 45, montre que le domaine de la solution solide cubique $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$ est défini pour $0,60 \leq x \leq 0,70$.

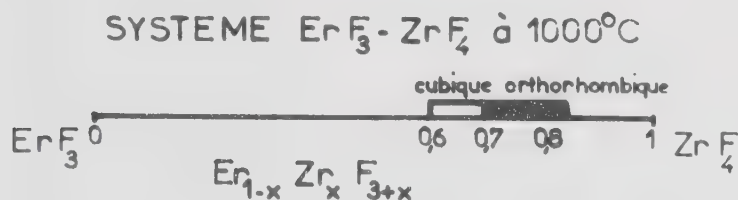


Figure 45

La phase cubique apparaissant lors des essais de préparation du composé ErZrF_7 cubique a donc pour formulation $\text{Er}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_{3,6}$. Le rapport $\frac{\text{Zr}^{4+}}{\text{Er}^{3+}} = 1,5$ entraîne une diminution notable du rayon ionique moyen, d'où une baisse de paramètre qui explique la position anormale du paramètre de " ErZrF_7 " dans la figure 43.

Pour les valeurs de x supérieures à 0,70, nous notons l'apparition d'une phase de type orthorhombique, analogue à celle que nous avons signalée dans le système $\text{SmF}_3\text{-ZrF}_4$. Pour $x > 0,86$, apparaissent, dans le diagramme X, les raies caractéristiques du fluorure ZrF_4 .

Les diagrammes X de la phase cubique peuvent s'indexer dans une maille d'environ 8 Å, avec les extinctions caractéristiques d'un groupe F ; seuls diffractent les plans d'indices hkl de même parité.

En élevant la température de préparation, on note la disparition des raies de surstructure (hkl impairs). On peut indexer le spectre dans une maille d'environ 4 Å d'arête. Le groupe d'espace correspondant est un groupe primitif. Nous avons cherché à préciser cette évolution des phases avec la température en étudiant de façon systématique le système $\text{YbF}_3\text{-ZrF}_4$.

II - ETUDE DU SYSTEME $\text{YbF}_3\text{-ZrF}_4$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

A) LES TRANSFORMATIONS ORDRE-DESORDRE DU COMPOSE YbZrF_7

1) Résultats

Trois formes allotropiques ont été mises en évidence pour le composé YbZrF_7 . Comme le montre la figure 46, les préparations effectuées entre 650° C et 750° C conduisent à la variété monoclinique.

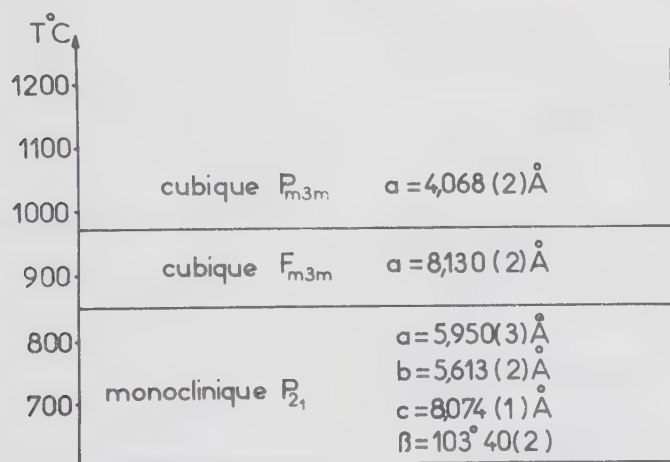


Figure 46

Entre 750° et 950° C, nous obtenons, après trempe, une phase cubique de paramètre $a = 8,130 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Les règles d'extinction sont celles d'un groupe F. Comme dans les phases cubiques du même type, nous admettons qu'il s'agit du groupe $Fm3m$, correspondant à une répartition ordonnée des cations Yb et Zr.

Entre 1000° et 1200° C, le composé obtenu ne présente plus de raies de surstructure (hkl impairs dans le groupe $Fm3m$). Il peut alors

s'indexer dans une maille de paramètre deux fois plus petit. L'indexation implique un groupe primitif. La parenté avec le type ReO_3 nous amène à choisir le groupe $\text{Pm}3\text{m}$, compatible avec l'absence d'extinctions systématiques.

La figure 47 nous montre les diagrammes de poudre des trois variétés de YbZrF_7 .

2) Discussion

La variété monoclinique est isotype de SmZrF_7 .

L'étude des variétés cubiques de ce composé soulève un problème cristallographique délicat : celui du désordre. Des monocristaux de YbZrF_7 cubique ont pu être isolés. Les clichés photographiques de cristal tournant, de Weissenberg et de précession n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque surstructure. Le groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}$ a été confirmé. Le paramètre est en bon accord avec la valeur déterminée à partir du spectre de poudre : $a = 8,130 \pm 0,005 \text{ \AA}$. La densité expérimentale $d = 4,68$ est en bon accord avec la densité théorique $d = 4,89$ calculée pour un nombre de motifs par maille égal à quatre.

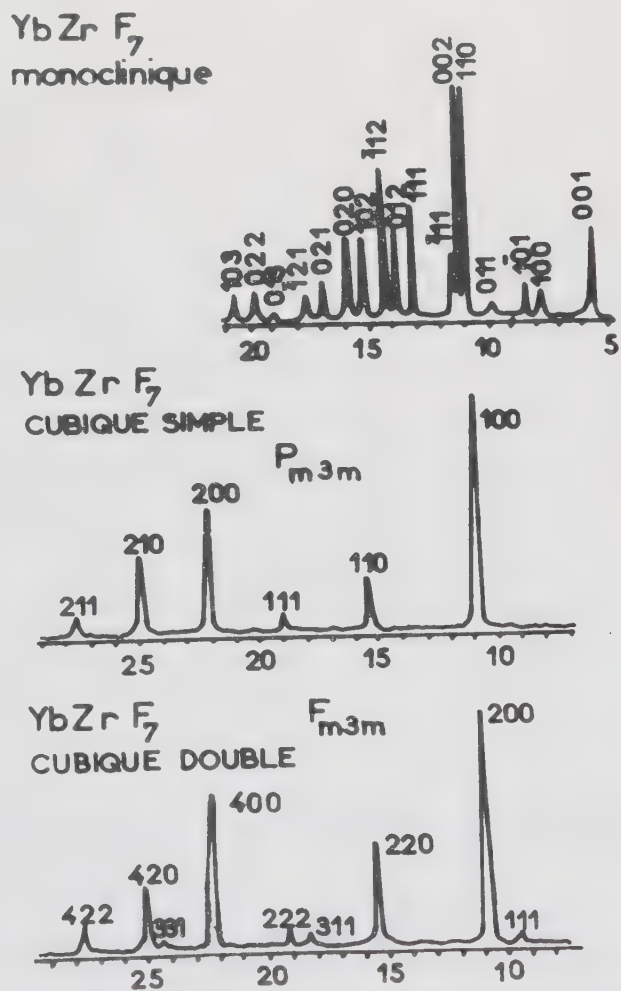


Figure 47

L'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal taillé en sphère a été réalisé sur diffractomètre automatique, pour les

indices hkl positifs et compris entre 0 et 16. Nous avons vérifié que les intensités qui devaient être équivalentes l'étaient, au seuil d'erreur expérimental près. Ainsi :

$$I_{h00} \approx I_{0h0} \approx I_{00h}$$

$$I_{hkl} \approx I_{klh} \approx I_{lkh} \approx I_{hlk} \approx I_{lkh} \approx I_{khl}$$

Un nombre de 167 réflexions indépendantes a ainsi été conservé. Un premier calcul de facteurs de structure a confirmé la répartition du zirconium et de l'ytterbium entre les sites (4a) et (4b) du groupe d'espace Fm3m. Une série de Fourier tridimensionnelle a permis de localiser une partie des fluors en position (24e), c'est-à-dire en x00. Les autres fluors occupent vraisemblablement une ou plusieurs positions plus générales du groupe, avec un taux d'occupation réduit.

Une telle solution restreint la description de la structure à une maille élémentaire, et fait appel au concept de taux d'occupation fractionnaire dans des sites cristallographiques différents.

Il est possible d'en dégager la signification physique en faisant appel à un mécanisme cristallographique. Remarquons, en effet, que la structure de SmZrF_7 est obtenue par cisaillement de la structure CaZrF_6 ; tous les 8 Å environ. Les trois axes d'un octaèdre MF_6 étant pris comme repère orthonormé, le vecteur de cisaillement peut prendre l'une quelconque des douze valeurs définies dans le tableau XXXVIII, soit en notation symbolique :

TABLEAU XXXVIII

$\vec{V} \in \{\vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{V}_3, \dots, \vec{V}_{12}\}$		
$\vec{V}_1 = 1/4 (110)$	$\vec{V}_5 = 1/4 (101)$	$\vec{V}_9 = 1/4 (011)$
$\vec{V}_2 = 1/4 (1\bar{1}0)$	$\vec{V}_6 = 1/4 (10\bar{1})$	$\vec{V}_{10} = 1/4 (01\bar{1})$
$\vec{V}_3 = 1/4 (\bar{1}10)$	$\vec{V}_7 = 1/4 (\bar{1}01)$	$\vec{V}_{11} = 1/4 (0\bar{1}1)$
$\vec{V}_4 = 1/4 (\bar{1}\bar{1}0)$	$\vec{V}_8 = 1/4 (\bar{1}0\bar{1})$	$\vec{V}_{12} = 1/4 (0\bar{1}\bar{1})$

Ce vecteur est unique dans la structure ordonnée : la direction de cisaillement est définie une fois pour toutes. En d'autres termes, les bicou-

ches ainsi obtenues sont toutes parallèles au plan $(\vec{x}, \vec{y})$ ou au plan $(\vec{x}, \vec{z})$ ou au plan $(\vec{y}, \vec{z})$. Le décalage de chaque couche par rapport à la suivante est constant en amplitude et en direction.

On peut concevoir la structure désordonnée comme une succession de microdomaines dont les vecteurs de cisaillement $\vec{V}_i$ sont différents. La figure 48 montre un exemple de trois microdomaines correspondant à trois plans de cisaillement perpendiculaires. Comme il existe quatre directions de déplacement possibles dans chaque plan, nous retrouvons bien les douze valeurs annoncées du vecteur $\vec{V}$.

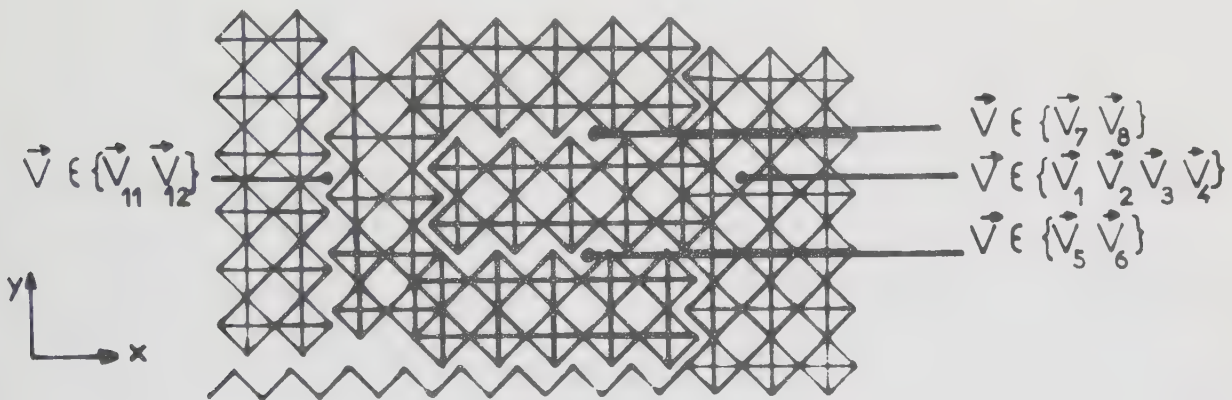


Figure 48

L'existence de douze vecteurs de cisaillement répartis de façon désordonnée dans la structure restitue bien la symétrie cubique à l'échelle macroscopique. Prenons en effet un atome métallique au hasard. La position des fluors définissant un octaèdre ou une partie d'octaèdre se déduit facilement du repère orthonormé défini par cet atome et les atomes métalliques voisins. Par contre, le vecteur reliant cet atome à un autre fluor peut prendre douze valeurs différentes. Avec quatre motifs par maille, et suivant qu'il existe ou non une relation de symétrie entre ces fluors "non octaédriques", ceux-ci apparaîtront dans une position telle que : (48h), (48i), (96j), (96k).

Les seules études aux rayons X ne permettent pas de confirmer l'existence de ces microdomaines, tout au moins dans le cas de composés présentant un haut degré de désordre. La microscopie électronique à haute résolution est susceptible d'apporter la confirmation de cette

hypothèse.

Nous supposons donc, pour expliquer le passage de la structure monoclinique à la structure cubique $Fm\bar{3}m$, l'existence d'une succession de microdomaines correspondant à des orientations différentes du vecteur de cisaillement. Le passage $Fm\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m$ s'explique alors simplement par disparition de l'ordre entre les cations, comme dans les solutions solides des systèmes MF_2-ZrF_4 .

3) Transformation cubique $\rightarrow$ monoclinique

Les variétés cubiques de $YbZrF_7$ présentent une grande stabilité à température ordinaire : elles sont insensibles à l'humidité atmosphérique et n'évoluent pas avec le temps. On peut cependant provoquer la transition cubique $\rightarrow$ monoclinique, à température peu élevée, à condition d'opérer sous pression. Ainsi, sous une pression de 100 Bars, une température de $400^\circ C$ est suffisante. La comparaison des volumes élémentaires de quelques composés $LnZrF_7$ (tableau IXL) montre une contraction de 2 à 3 % lors du passage cubique $\rightarrow$ monoclinique. Une augmentation de pression favorise donc l'apparition de la variété cristalline la plus compacte, c'est-à-dire la monoclinique.

TABLEAU IXL

Composés	$V_{mono.} \text{ (}\overset{\circ}{A}^3\text{)}$	$V_{cub.} \text{ (}\overset{\circ}{A}^3\text{)}$
$LuZrF_7$	521,9	529,9
$YbZrF_7$	524,6	537,3
$TmZrF_7$	528,1	542,3

B) ETUDE GENERALE DU SYSTEME YbF_3-ZrF_4

1) Introduction

Le composé $YbZrF_7$ ne constitue qu'un point particulier du système YbF_3-ZrF_4 . En dehors des fluorures YbF_3 et ZrF_4 , trois phases de symétries différentes ont été isolées : monoclinique, orthorhombique, cubique. Leur diagramme d'existence en fonction de la température est

représenté à la figure 49.

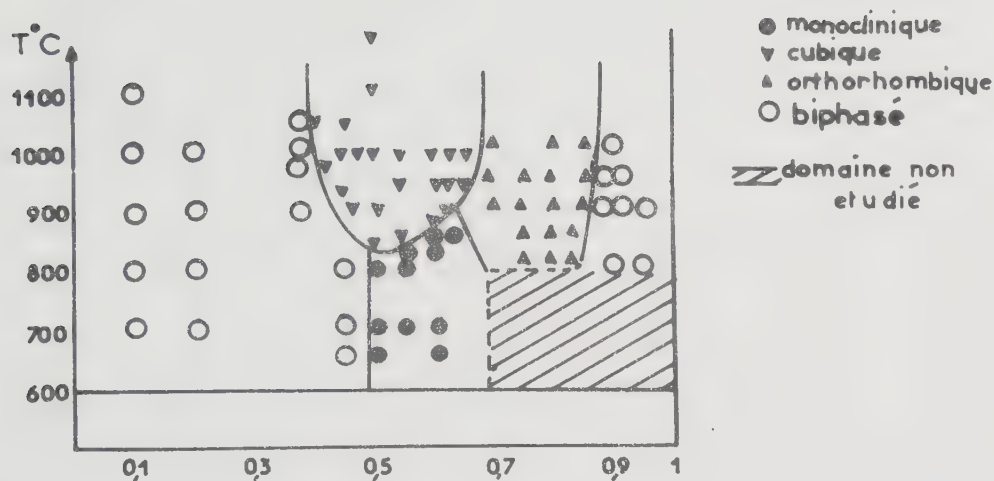


Figure 49

2) Phase monoclinique

Lorsque la température de traitement est inférieure à 800° C, nous obtenons une phase monoclinique analogue à celle signalée dans le système $\text{SmF}_3\text{-ZrF}_4$. Le domaine d'existence de cette phase $\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$ varie avec la température. A 700° C, par exemple, il est défini par $0,50 < x < 0,65$. La valeur $x = 0,50$ correspondant au composé stoechiométrique est une valeur limite, quelle que soit la température, pour cette phase monoclinique. Il n'en est pas de même pour la phase cubique.

3) Phases cubiques

Les limites du domaine de symétrie cubique sont différentes. Ainsi, à 1000° C, elles correspondent à $0,41 < x < 0,70$. Ces limites évoluent d'ailleurs avec la température. Les composés préparés au-dessous de 900° C ont un spectre X présentant toujours des raies de surstructure (groupe spatial $\text{Fm}3\text{m}$) ; par contre, ces mêmes raies disparaissent si l'on opère à 1000° C (groupe spatial $\text{Pm}3\text{m}$).

Les mesures de densité confirment le mécanisme d'insertion.

La variation de paramètre est linéaire avec la composition, ainsi que le montrent la figure 50 et le tableau XL.

TABLEAU XL

Composition $\text{ZrF}_4/\text{YbF}_3$	Taux d'insertion x	a (Å)
0,7/1	0,412	4,112 (2)
0,75/1	0,428	4,102 (2)
0,9/1	0,473	4,078 (2)
1/1	0,500	4,068 (2)
1,1/1	0,524	4,057 (2)
1,2/1	0,545	4,052 (2)
1,3/1	0,565	4,048 (2)
1,4/1	0,583	4,037 (2)
1,5/1	0,600	4,033 (2)
1,6/1	0,615	4,023 (2)
1,8/1	0,643	4,012 (2)

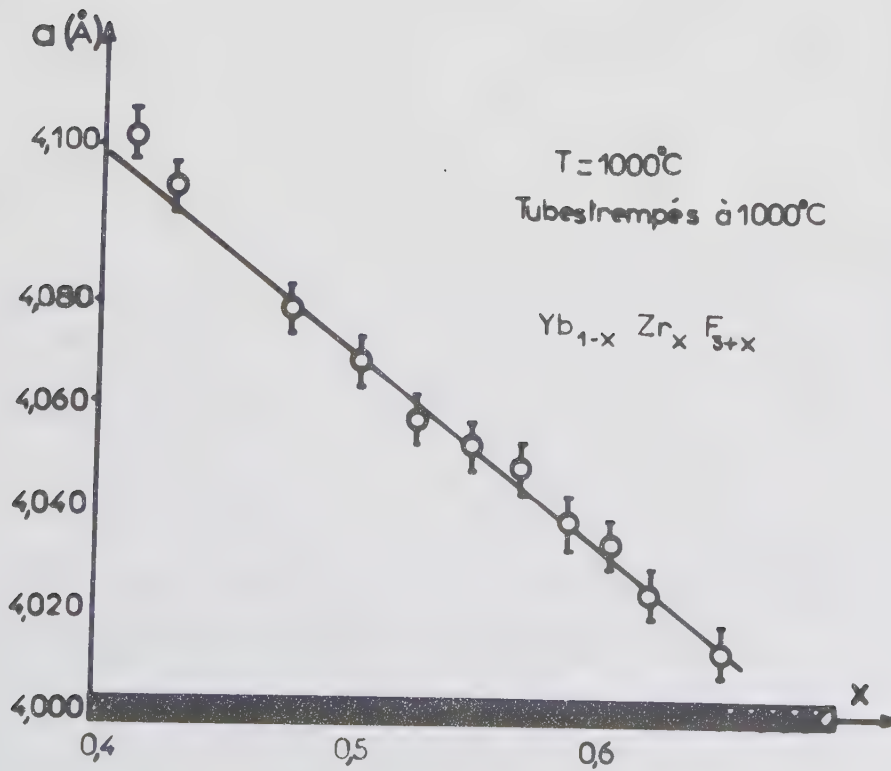


Figure 50

4) Phase orthorhombique

Lorsque le taux d'occupation x augmente, on note l'apparition d'une phase de symétrie orthorhombique. Cette phase est définie, à 1000°C , par $0,70 < x < 0,88$. Nous donnons au tableau XLI la valeur des paramètres a , b et c pour quelques points du domaine.

TABLEAU XLI

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0,750	11,98 (2)	11,58 (2)	11,38 (2)
0,800	11,89 (2)	11,56 (2)	11,36 (2)
0,833	11,88 (2)	11,55 (2)	11,37 (2)
0,857	11,86 (2)	11,59 (2)	11,35 (2)
0,875	11,92 (2)	11,58 (2)	11,41 (2)

5) Discussion

Les composés correspondant à $x < 0,50$ n'ont pu être isolés que sous la forme cubique. L'étude structurale de SmZrF_7 nous a montré que le fluor excédentaire par rapport au modèle ReO_3 se trouve dans le plan de cisaillement. Une substitution $\text{Ln}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$, dans ce type structural, aboutirait à dépeupler ce plan de jonction, et de ce fait, compromettrait la stabilité de l'ensemble.

Les phases cubiques rencontrées dans ce système sont vraisemblablement analogues à celles que nous avons signalées au chapitre II. Une différence doit cependant être notée : pour une même valeur du taux d'insertion, le rapport $\text{Ln}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$ est supérieur au rapport $\text{M}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$:

$$\frac{(\text{M}^{2+})}{(\text{Zr}^{4+})} = \frac{1 - x}{1 + x} \qquad \frac{(\text{Ln}^{3+})}{(\text{Zr}^{4+})} = \frac{1 - x}{x}$$

C'est vraisemblablement pour cette raison que nous n'observons pas de phase orthorhombique dans les systèmes $\text{MF}_2\text{-ZrF}_4$.

C O N C L U S I O N

L'étude des fluorozirconates des éléments de transition 3d et 4f nous a essentiellement permis de préciser la cristallographie d'un réseau très original : le type ReO_3 . Malgré le caractère particulier du cation Zr^{4+} , il est probable que les conclusions tirées de cette étude sont valables, au moins partiellement, pour d'autres cations tétravalents tels que Nb^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , U^{4+} ... Une étude préliminaire des systèmes UF_4/LnF_3 confirme en partie cette analogie.

Notre apport à la connaissance des phases MX_3 et de leurs dérivés se présente sous les trois aspects suivants.

Alors que peu de composés ABF_6 appartiennent au type structural ReO_3 , nous avons enrichi cette famille de la série des fluorozirconates cubiques MZrF_6 . Dans cette série, M est un cation alcalino-terreux léger (Mg, Ca), ou appartient à la première série des éléments de transition. Les composés ABF_6 connus dérivent pour la plupart du réseau VF_3 ou d'un modèle intermédiaire entre VF_3 et ReO_3 si les cations A et B sont petits. La différence essentielle entre ces deux types structuraux réside dans la distribution des anions : dans VF_3 , les anions décrivent un réseau hexagonal compact, alors que dans ReO_3 les plans d'anions sont déficitaires, à raison d'un anion sur quatre, et s'empilent suivant le mode cubique faces centrées. Nous avons pu vérifier, dans cette série MZrF_6 , l'influence du cation M sur le paramètre, et la répercussion de l'effet

Jahn-Teller sur la symétrie de la maille.

Nous avons isolé et étudié des domaines non-stoechiométriques MF_{3+x} . Ces phases sont obtenues par substitution M/Zr et insertion d'anions F^- dans les composés $MZrF_6$. Tous les termes de ces solutions solides sont isolés après trempe et présentent, d'après l'étude par diffraction X, une symétrie macroscopique cubique. On peut penser que ces phases sont constituées en fait par un enchevêtrement de microdomaines ordonnés. Le mécanisme réel de l'insertion d'anions est sans doute un cisaillement provoquant le décalage de blocs de type ReO_3 et la localisation du fluor excédentaire à la frontière de ces blocs.

Cette hypothèse a été déduite de l'étude cristallographique de $SmZrF_7$. La structure de ce composé se déduit du modèle ReO_3 par un décollement de doubles couches d'octaèdres et un réarrangement des anions entre les bicouches ainsi formées.

La transformation monoclinique $\rightarrow$ cubique de quelques composés $LnZrF_7$ ($Ln = Tm, Yb, Lu$) peut être attribuée à l'existence de plusieurs orientations différentes du vecteur de cisaillement pouvant faire apparaître une symétrie macroscopique cubique.

La structure SnF_4 correspond à un empilement de monocouches d'octaèdres, celle de $LnZrF_7$ a un empilement de bicouches. On peut donc prévoir l'existence d'une série homologue M_nX_{3n+1} , dans laquelle le nombre d'octaèdres définissant l'épaisseur de la couche est égal à n , et dont les termes actuellement connus sont : $n = 1$ pour SnF_4 , $n = 2$ pour $LnZrF_7$, $n = \infty$ pour $MZrF_6$.

L'étude des solutions solides $(Ln, Zr) F_{3+x}$ nous conduit à pressentir l'existence d'un autre type structural résultant de l'association de bicouches M_2X_7 et de monocouches MX_4 . Nous espérons pouvoir vérifier assez rapidement cette hypothèse.

Enfin, les fluorozirconates de terres rares ont fait l'objet d'études optiques approfondies qui ne figurent pas dans ce travail. Le site ponctuel de la terre rare dans ces matériaux est très favorable pour observer les structures fines des ions Ln^{3+} . Le polyèdre de fluor entourant le lanthanide dans cette matrice constitue un excellent écran contre les desexcitations non radiatives, et ceci confère à ces composés des propriétés fluorescentes très intéressantes que nous avons pu exploiter en étudiant un compteur quantique $(Y, Yb, Er) ZrF_7$ émettant dans le vert sous excitation infrarouge.

A N N E X E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PRODUITS DE DEPART

Le tétrafluorure de zirconium est un produit UGINE-KUHLMAN, purifié par sublimation.

Les fluorures de métaux de transition sont des produits ALPHA INORGANICS pour un premier lot. Un second lot a été préparé en traitant les chlorures anhydres par HF gazeux.

Les fluorures de terres rares sont obtenus en traitant les oxydes par le fluorure acide d'ammonium.

II - METHODES DE PREPARATION

Les fluorures ZrF_4 et LnF_3 sont manipulés à l'air. Les opérations faisant intervenir les fluorures de métaux de transition sont effectuées en boîte sèche. Les mélanges calculés sont broyés et introduits dans des tubes en boîte à argon sèche. Pour l'étude du système CaF_2 - ZrF_4 , les mélanges ont été pastillés à 10 t/cm².

Les tubes scellés employés sont soit en nickel (épaisseur 1 mm et 1,5 mm), soit en or ou en platine. Dans ce cas, le tube métallique est lui-même placé dans un tube de silice scellé pour établir une contre-pression. Les tubes de nickel soudés à l'air, sous argon, permettent de chauffer jusqu'à 1100° C des mélanges contenant du ZrF_4 , en dépit de la forte tension de vapeur de ce fluorure aux températures élevées.

Les tubes sont généralement trempés après réaction. L'opération est toujours exécutée rapidement, surtout pour la préparation de phases désordonnées. Les temps séparant l'ouverture du four de la chute du tube dans l'eau est de l'ordre de la seconde.

III - DOSAGES

La technique du tube scellé implique que l'on récupère en fin de réaction les mêmes éléments qu'au départ, à condition que le tube réactionnel n'ait subi aucune attaque. La teneur en fluor est vérifiée par pyrohydrolyse : la vapeur d'eau à 1000° C entraîne le fluor à l'état d'HF qui est dosé par de la soude titrée à la sortie. On vérifie postérieurement que la masse d'oxydes obtenue est conforme aux prévisions.

IV - MESURES DE DENSITE

Nous avons opéré soit par picnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle, soit par poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone. Dans les deux cas, la poudre subit un dégazage sous vide avant le mouillage.

V - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

A) Les spectres Debye-Scherrer des poudres ont été obtenus :

a) soit sur film. Nous utilisons des chambres PHILIPS 360 mm, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ou $K\alpha$ du fer. L'utilisation du spectre en retour permet une détermination précise des paramètres pour les composés cubiques.

b) soit sur goniomètre CGR associé au générateur Théta 60. La mesure des intensités est réalisée grâce à une imprimante associée à une baie de comptage SIEMENS. La vitesse de rotation du goniomètre utilisée est alors de 40 ou 20 mn par degré. L'échantillonnage est réalisé par inclusion, dans une résine, des composés préalablement broyés et tamisés à 40 μ .

B) L'étude sur monocristal est réalisée sur chambre de Weissenberg et de Buerger pour la détermination de maille et de groupe spatial. L'enregistrement des intensités est effectué par un diffractomètre automatique NONIUS CAD 3.

A N N E X E 2

PROGRAMMES ORIGINAUX D'AFFINEMENT DE STRUCTURE SUR POUDRE (FORTRAN IV)

I - PROBLEMES GENERAUX DES ETUDES SUR POUDRE

Les méthodes générales de résolution de structure utilisées dans le cas des monocristaux ne sont pas toujours applicables telles quelles pour l'étude sur poudre en raison de différences essentielles :

- 1) Le nombre de données expérimentales est beaucoup plus faible dans le cas des poudres.
- 2) L'erreur expérimentale est plus élevée que pour un monocristal :
 - il y a souvent risque de lissage des échantillons ;
 - on est amené à négliger systématiquement l'absorption ;
 - le rapport pic sur fond est toujours beaucoup plus défavorable.
- 3) La mesure doit être corrigée de la multiplicité du plan hkl considéré.
- 4) Plusieurs familles de plans d'indices hkl différents peuvent diffracter à des angles θ identiques ou trop voisins pour être séparés expérimentalement. Il n'est pas possible alors de mesurer exactement la contribution de chaque plan hkl.

Les points 1 et 2 ont conduit souvent à considérer comme suspecte a priori toute détermination de structure sur poudre. En pratique, de nombreuses études, par ZACHARIASEN en particulier, ont été confirmées postérieurement sur monocristal. Il convient donc d'adopter une position nuancée.

En premier lieu, on apportera le plus grand soin dans la mesure des intensités. Il est prudent d'effectuer la moyenne sur plusieurs enregistrements et sur plusieurs échantillons.

La détermination de structure n'est possible que si le nombre de para-

mètres variables n'est pas trop élevé. Le travail est facilité pour des composés isotopes d'un modèle structural connu. Si le nombre des paramètres affinables est excessif, l'étude structurale n'a plus que la valeur d'un test : une mauvaise valeur du facteur R sera l'indice d'une mauvaise solution, tandis qu'une bonne valeur du R indiquera que la solution est possible mais non certaine. Ajoutons qu'il est toujours possible -et souhaitable- de vérifier a posteriori que les divers paramètres définissant la solution sont compatibles avec des éléments connus du problème : longueurs de liaisons, environnement, valeurs habituelles des facteurs d'agitation thermique.

Nous avons utilisé deux méthodes conduisant à deux programmes différents de calcul :

1) Une méthode d'affinement par moindres carrés :

2) une méthode d'essai-erreur dans laquelle on fait varier de façon discrète un nombre limité de paramètres dans un intervalle fixé a priori. On peut suivre l'évolution du facteur R et en retenir la valeur minimale.

II - PRINCIPE DU CALCUL

A) CALCUL DES $\sin^2\theta/\lambda^2$

On part des paramètres réciproques : a^* , b^* , c^* , α , β , γ .

$$X_{11} = \frac{(a^*)^2}{4} \quad X_{22} = \frac{(b^*)^2}{4} \quad X_{33} = \frac{(c^*)^2}{4}$$

$$X_{12} = \frac{1}{2} (a^* \cdot b^* \cdot \cos\gamma) \quad X_{23} = \frac{1}{2} (b^* \cdot c^* \cdot \cos\alpha)$$

$$X_{13} = \frac{1}{2} (a^* \cdot c^* \cdot \cos\beta)$$

$$s^2 = \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} = h^2 X_{11} + k^2 X_{22} + l^2 X_{33} + hk X_{12} + kl X_{23} + hl X_{13}$$

B) FACTEUR DE DIFFUSION f_i

On utilise la relation de VAND, ELLAND et PEPINSKY, modifiée par FORSYTH et WELLS (19).

$$f_i = A_i \exp(-a_i s^2) + B_i \exp(-b_i s^2) + C_i$$

On tient compte également de la dispersion anormale :

$$f'_i = f_i + \Delta f'_i + i\Delta f''_i = f_{0i} + i\Delta f''_i$$

C) CORRECTION DE LORENTZ POLARISATION

Chaque intensité mesurée doit être corrigée du facteur de Lorentz-polarisation, donné par la relation :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

D) POSITIONS EQUIVALENTES

Au lieu d'utiliser la formule permettant de calculer le facteur de structure suivant le groupe d'espace, nous avons préféré codifier les positions équivalentes. Le calcul s'en trouve allégé et le programme est fonctionnel quel que soit le groupe d'espace.

Chaque jème position équivalente de la ième position indépendante est donnée sous la forme :

$$X_{ij} = a_{ij}^x X_i + b_{ij}^x Y_i + c_{ij}^x Z_i + d_{ij}^x$$

de même pour Y_{ij} et Z_{ij}

où X_i, Y_i, Z_i sont des coordonnées se rapportant à la position indépendante ;

$a, b, c = 0$ ou ± 1

$d = \pm \frac{k}{12}$ avec $0 < k < 12$

Par conséquent, la phase ϕ_{ij} , au niveau de la position équivalente, s'écrira :

$$\phi_{ij} = 2\pi (h X_{ij} + k Y_{ij} + l Z_{ij})$$

soit, en remplaçant X_{ij} , Y_{ij} et Z_{ij} par leur valeur :

$$\phi_{ij} = 2\pi (h_{ij} \cdot X_i + k_{ij} \cdot Y_i + l_{ij} \cdot Z_i + \phi_{ij})$$

avec :

$$\begin{bmatrix} h_{ij} \\ k_{ij} \\ l_{ij} \\ \phi_{ij} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{ij}(x) & a_{ij}(y) & a_{ij}(z) \\ b_{ij}(x) & b_{ij}(y) & b_{ij}(z) \\ c_{ij}(x) & c_{ij}(y) & c_{ij}(z) \\ d_{ij}(x) & d_{ij}(y) & d_{ij}(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

REMARQUE : Cette codification définit les contraintes entre paramètres de positions. Ainsi une position définie par : xxx , $\bar{x}xx$, $x\bar{x}x$, $xxx\bar{x}$, $x\bar{x}\bar{x}$, $\bar{x}\bar{x}x$, $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ implique :

- $|a_{ij}(x)| = |a_{ij}(y)| = |a_{ij}(z)| = 1$
- $b_{ij} = c_{ij} = d_{ij} = 0$
- Y_i et $Z_i = 0$

E) INTENSITE ET FACTEURS DE STRUCTURE

L'intensité d'une raie est donnée par la relation :

$$I_c = \sum_{n=1}^N q_n I_n$$

N = nombre de réflexions coïncidant sur une raie

q_n = multiplicité du plan hkl

$$I_n = A_n^2 + B_n^2$$

$$A_n(hkl) = \sum_i p_i f_i \exp(-B_i s^2) \sum_j \cos \phi_{ij} = \sum_i E_i \sum_j \cos \phi_{ij}$$

$$B_n(hkl) = \sum_i p_i f_i \exp(-B_i s^2) \sum_j \sin \phi_{ij} = \sum_i E_i \sum_j \sin \phi_{ij}$$

avec p_i = taux d'occupation de l'atome i

B_i = facteur d'agitation thermique isotrope

$$E_i = p_i \cdot f_i \exp(-B_i s^2)$$

F) EXPRESSION DES DERIVES PARTIELLES

$$\frac{\partial I}{\partial s} = 2 \sum_n q_n A_n \frac{\partial A_n}{\partial s} + q_n B_n \frac{\partial B_n}{\partial s}$$

$$\frac{\partial A}{\partial x_i} = - E_i \sum_j 2\pi h_{ij} \sin\phi_{ij}$$

$$\frac{\partial A}{\partial y_i} = - E_i \sum_j 2\pi k_{ij} \sin\phi_{ij}$$

$$\frac{\partial A}{\partial z_i} = - E_i \sum_j 2\pi l_{ij} \sin\phi_{ij}$$

$$\frac{\partial A}{\partial B_i} = - s^2 E_i \sum_j \cos\phi_{ij}$$

$$\frac{\partial A}{\partial p_i} = \frac{E_i}{p_i} \sum_j \cos\phi_{ij}$$

$$\frac{\partial B}{\partial x_i} = E_i \sum_j 2\pi h_{ij} \cos\phi_{ij}$$

$$\frac{\partial B}{\partial y_i} = E_i \sum_j 2\pi k_{ij} \cos\phi_{ij}$$

$$\frac{\partial B}{\partial z_i} = E_i \sum_j 2\pi l_{ij} \cos\phi_{ij}$$

$$\frac{\partial B}{\partial B_i} = - s^2 E_i \sum_j \sin\phi_{ij}$$

$$\frac{\partial B}{\partial p_i} = \frac{E_i}{p_i} \sum_j \sin\phi_{ij}$$

G) DETERMINATION DES Δx PAR MOINDRES CARRES

Soit $x_1, \dots, x_k$, les valeurs approchées des variables à affiner. Pour chaque indice i , $i=1, \dots, N$ (N = nombre de mesures), nous avons :

$$I_o(i) = (ZK + \Delta ZK) I_c(i) (x + \Delta x, \dots, x_k + \Delta x_k)$$

avec $I_0 = I$ mesuré/LP

$I_c = I$ calculé (E)

ZK = constante d'échelle approchée

Si l'on n'affine pas la constante d'échelle, celle-ci est calculée à chaque cycle d'après la relation :

$$\sum_N \frac{I \text{ mesuré}}{LP} = ZK \cdot \sum_N I_c$$

En faisant un développement de TAYLOR limité au 1er ordre :

$$I_0(i) = (ZK + \Delta ZK) I_c(i) (x_1 \dots x_k) + ZK \sum_j \Delta x_j \frac{\partial I_c(i)}{\partial x_j} (x_1 \dots x_k)$$

Nous traiterons la constante d'échelle comme une variable quelconque en posant arbitrairement :

$$\frac{\partial I_c}{\partial ZK} = \frac{I_c}{ZK}$$

La relation devient :

$$I_0(i) = ZK \cdot I_c(i) (x_1 \dots x_k) + ZK \sum_{j=1}^k \Delta x_j \frac{\partial I_c(i)}{\partial x_j} (x_1 \dots x_k)$$

avec, dans cette relation, $x_1 = ZK$ et $k = k' + 1$

La détermination des $\Delta x_1 \dots \Delta x_k$ se fait alors par la méthode des moindres carrés sur les N équations linéaires ainsi obtenues. Soit A la matrice Nxk dont la ième ligne est donnée par :

$$ZK \frac{\partial I_c(i)}{\partial x_1} (x_1 \dots x_k) \quad ZK \frac{\partial I_c(i)}{\partial x_2} (x_1 \dots x_k) \quad \dots \quad ZK \frac{\partial I_c(i)}{\partial x_k} (x_1 \dots x_k)$$

De même, soit ΔI le vecteur Nx1, dont le ième élément est

$$I_0(i) - ZK \cdot I_c(i) (x_1 \dots x_k)$$

et, enfin, Δx le vecteur kx1 des corrections Δx_j . Notons par P la matrice diagonale d'éléments $pp(i)$, de dimension N, où $pp(i)$ représente le poids attribué à chacune des N équations ; nous obtenons le système linéaire de k équations à k inconnues, soit :

$$A.P.A. (\Delta x) = A.P (\Delta I)$$

$$(U) \quad (\Delta x) = (V) \quad (\Delta I)$$

Avec
$$U_{nm} = \sum_{i=1}^N ZK^2 \text{pp}(i) \frac{\partial I_c(i)}{\partial x_n} \frac{\partial I_c(i)}{\partial x_m}$$

$$V_n = \sum_{i=1}^N ZK_{pp}(i) (I_o(i) - ZK I_c(i)) \frac{\partial I_c(i)}{\partial x_n}$$

H) CODIFICATION DES POSITIONS EQUIVALENTES

Nous avons vu que la position équivalente était entièrement déterminée par une matrice de la forme :

$a(x)$	$a(y)$	$a(z)$
$b(x)$	$b(y)$	$b(z)$
$c(x)$	$c(y)$	$c(z)$
$d(x)$	$d(y)$	$d(z)$

Chaque colonne de cette matrice sera codifiée à l'aide d'un entier de 4 chiffres, plus le signe.

$$(a, b, c, d) = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \pm & \nearrow & \nwarrow & \nearrow \\ \hline \end{array}$$

Rappelons que $d = \frac{k}{12}$. La valeur de NC étant déduite du Tableau suivant.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	1	$\bar{1}$
0	0	0	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	0	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1
0	1	$\bar{1}$	0	0	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	0	0	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	0	0	0	0	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1

25	26	27
$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
$\bar{1}$	1	$\bar{1}$

EXEMPLES :

Chaque position équivalente est définie par trois entiers de quatre chiffres, c'est-à-dire un pour X_{ij} , un pour Y_{ij} , un pour Z_{ij} . Soient les positions définies par :

(1) $x00, 0x0, 00x, \bar{x}00, 0\bar{x}0, 00\bar{x}$

(2) $xxx, \bar{xxx}, x\bar{x}x, x\bar{x}\bar{x}, \bar{x}\bar{x}x, \bar{x}\bar{x}\bar{x}, \bar{x}\bar{x}\bar{x}, \bar{x}\bar{x}\bar{x}$

(3) $x \ 1/2 \ 1/2, 1/2 \ x \ 1/2, 1/2 \ 1/2 \ x, x \ 1/2 \ 1/2, 1/2 \ x \ 1/2, 1/2 \ 1/2 \ x$

(4) $xyz, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, x\bar{y}\bar{z}, \bar{x}y\bar{z}, \bar{y}xz, y\bar{x}z, \bar{y}x\bar{z}, y\bar{x}\bar{z}$

$x00$	0010	0001	0001	xxx	0010	0010	0010
$0x0$	0001	0010	0001	$\bar{xxx}$	0011	0010	0010
$00x$	0001	0001	0010	$x\bar{x}x$	0010	0011	0010
$\bar{x}00$	0011	0001	0001	$x\bar{x}\bar{x}$	0010	0010	0011
$0\bar{x}0$	0001	0011	0001	$x\bar{x}\bar{x}$	0010	0011	0011
$00\bar{x}$	0001	0001	0011	$\bar{x}\bar{x}\bar{x}$	0011	0010	0011
				$\bar{x}\bar{x}\bar{x}$	0011	0011	0010
				$\bar{x}\bar{x}\bar{x}$	0011	0011	0011

$x \ 1/2 \ 1/2$	0010	0601	0601	xyz	0010	0004	0002
$1/2 \ x \ 1/2$	0601	0010	0601	$\bar{x}y\bar{z}$	0011	0005	0002
$1/2 \ 1/2 \ x$	0601	0601	0010	$x\bar{y}\bar{z}$	0010	0004	0003
$\bar{x} \ 1/2 \ 1/2$	0011	0601	0601	$\bar{x}y\bar{z}$	0011	0005	0003
$1/2 \ \bar{x} \ 1/2$	0601	0011	0601	$\bar{y}xz$	0005	0010	0002
$1/2 \ 1/2 \ \bar{x}$	0601	0601	0011	$y\bar{x}z$	0004	0011	0002
				$\bar{y}x\bar{z}$	0005	0010	0003
				$y\bar{x}\bar{z}$	0004	0011	0003

Dans les cas 1, 2, et 3 $X_i = x$ et $Y_i = Z_i = 0$

Dans l'exemple 4, $X_i = x, Y_i = y, Z_i = z$

I) CODE D'AFFINEMENT

Toutes les variables X_i , Y_i , Z_i , B_i , P_i ne sont pas nécessairement à affiner. Pour l'indiquer nous utiliserons un nouveau tableau de codification dont les éléments seront : 1 si le paramètre est à affiner

0 s'il ne doit pas l'être.

KOR =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
Z	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	1	1	1
B	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1
P	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1

KOR =	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Y	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
Z	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1
B	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1
P	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1

EXEMPLES :

Pour un atome dont on n'affine aucun paramètre $KOR(i) = 1$.

Si l'on affine à la fois la coordonnée X_i et l'agitation thermique B_i : $KOR = 19$

Si l'on affine X_i et Z_i $KOR = 22$.

III - PROGRAMME D'AFFINEMENT DE STRUCTURE PAR MOINDRES CARRES

A) PRESENTATION

Ce programme, ainsi que le suivant, a été conçu dans le but de simpli-

fier au maximum le travail de l'utilisateur. La correction de Lorentz-Polarisation est effectuée directement. Le facteur de multiplicité est déterminé par son programme. On n'a pas à écrire de sous-programmes spéciaux pour chaque groupe d'espace. Les données expérimentales sont : hkl, intensité observée, pondération. Si la pondération n'est pas précisée, elle est automatiquement supprimée : $pp(i) = 1$ pour tout hkl. Le repérage des raies multiples est effectué de la façon la plus simple : à une raie univoque on fait correspondre une intensité non nulle (même si elle est très faible). A une raie multiple comprenant n hkl différents, on fait correspondre une intensité rigoureusement nulle pour les n-1 premiers hkl, la n ième carte portant le dernier hkl et l'intensité expérimentale.

EXEMPLE :	RAIE UNIQUE	3 2 0	21508.	8.4
		4 1 1		
	RAIE MULTIPLE	2 2 3		
		1 3 2	13872.	6.1
	RAIE UNIQUE NON			
	OBSERVEE EXPERI-	5 3 1	0.01	1.
	MENTALEMENT			

B) LISTING

C) UTILISATION

1) Entrées

1- TITRE		18 A 4
2- NI	nombre de positions indépendantes	
NHKL	nombre de hkl	
NCYC	nombre de cycles d'affinement	
	si NCYC = 0, calcul de R	
IGRIMP = 0	pas d'affinement de la constante d'échelle	

ISUITI = 0 si c'est le seul au dernier calcul
1 si un autre calcul doit suivre

ISORT = 0 impression des hkl à chaque cycle
1 impression des hkl au dernier cycle 6I4

3- AR, BR, CR, ALR, BER, GAR : paramètres et angles
réciproques de la maille

LAMBOA longueur d'onde de l'enregistrement 7F10.6

4- hkl I mesuré Pondération (nombre de cartes = NHKL) 3I4 2F10.2

5- XYZ coordonnées de la position indépendante

B facteur d'agitation thermique

P taux d'occupation de la position
(compris entre 0 et 1)

NE nombre de positions équivalentes correspondant à cette position indépendante

KOR nombre test définissant les variables à affiner (II I)

IR numéro d'ordre de l'atome concerne correspondant à l'ordre dans lequel sont classés les facteurs de Pépinsky

NOM nom de l'atome dans cette position
(nombre de cartes = NI) 5F10.6,3I4,A4

6- LX, NCX, LY, NCY, LZ, NCZ : entiers codifiant les positions équivalentes (II H)
(nombre de cartes = $\sum_{i=1}^{NI} NE(i)$ 3(I₃, I₂)

7- GA, GB, GC, PA, PB, DELF : facteurs de Pépinsky et de diffusion anormale définis comme suit :

GA, GB, PA, PB = A, B, a, b des Tables de Pépinsky

GC = C des Tables de Pépinsky + $\Delta f'$

DELF = $\Delta f''$ 6F10.6

Références : $\Delta f'$ et $\Delta f''$: Tables Int. Cristallog. Tome III, 213
A, B, C, a, b : MOORE, Acta Cryst. 16, 1169

2) Limites :

NI 20

NHKL 100

NOMBRE TOTAL DE POSITIONS OCCUPEES ($= \sum_i NE(i)$): 300

NOMBRE DE VARIABLES A AFFINER : 50

3) Sorties :

1- Au début impression des données

2- Au premier cycle, la totalité des positions équivalentes

3- A chaque cycle

- si ISORT = 0 : hkl , I_{obs} , I_{cal} , ΔI , $\Delta I/I_{obs}$

avec $I_{obs} = I_{mes.}/LP$

- les valeurs de R et R de Hamilton

- la constante d'échelle calculée, la somme des intensités observées, calculées et des différences

- si on affine la constante d'échelle : constante d'échelle affinée, valeurs anciennes et nouvelles

- pour chaque atome, les coordonnées atomiques, variations et écarts-types.

4- MESSAGE d'erreur

- 1003 si la matrice aux équations normales est singulière

- 1005 si, au cours de l'affinement, $R > RMAX$. Dans le programme
 $RMAX = 0.6$

4) Remarques

1- Plans non équivalents

Dans certains groupes d'espace, on note des relations telles que

$F(hkl) = F(lkh)$ alors que $d(hkl) = d(lkh)$ cubique classe de
Laue $m\bar{3}$

$F(hkl) = F(khl)$ alors que $d(hkl) = d(khl)$ quadratique classe de
Laue $4/m$

(cf. Tables Int. Cristallog. tome I, 368)

On doit alors traiter la raie mesurée comme une raie multiple d'indices hkl et lkh, hkl et khl. On notera que le sous-programme définissant la multiplicité est lui aussi différent:

- pour un cubique suivant que la classe de Laue est m3 ou m3m
- pour un quadratique suivant que la classe de Laue est 4/m ou 4/mmm, etc... (cf. Tables Int. Cristallog. tome I, 32)

2- Conduite de l'affinement

- il est préférable d'affiner d'abord les coordonnées des atomes lourds
- il vaut mieux affiner d'abord les coordonnées de position (xyz)
- il ne faut pas affiner en même temps les facteurs d'agitation thermique et les taux d'occupation
- il est recommandé d'affiner la constante d'échelle, surtout quand on affine les facteurs d'agitation thermique.

3- Si l'on est loin de la solution, les résultats peuvent diverger ; de même l'hypothèse de départ peut être erronée et la méthode n'apportera pas d'indications utiles. Dans ce cas, on peut utiliser une méthode de calcul systématique du facteur R.

IV - PROGRAMME DE CALCUL SYSTEMATIQUE DU FACTEUR R

A) PRESENTATION

Le principe général du calcul dérive du programme précédent (II)

Le facteur R est défini par :

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - ZK \cdot I_c|}{\sum I_{\text{obs}}} \quad \text{avec } I_{\text{obs}} = \frac{I_{\text{mesuré}}}{LP}$$

A chaque calcul, on donne une valeur différente à l'une des variables soumises à l'affinement, Soient $x_1, \dots, x_k$ les k variables soumises à l'affinement. Le calcul de R sera effectué pour toutes les combinaisons possibles $x'_1, \dots, x'_k$

avec : $x'_1 \in (x_1, x_1 + \Delta x_1, \dots, x_1 + n_1 \Delta x_1)$ soient $n_1 + 1$ valeurs

$x'_k \in (x_k, x_k + \Delta x_k, \dots, x_k + n_k \Delta x_k)$ soient $n_k + 1$ valeurs

Le nombre de calculs est égal au produit : $(n_1+1)(n_2+1)\dots(n_k+1)$. Comme ce nombre croît très vite, nous avons limité le nombre de variables traitées à 5.

On peut l'augmenter en modifiant légèrement le programme.

Cette méthode permet de déterminer la combinaison $x_1 \dots x_k$ pour laquelle R est le plus faible. On peut ainsi tester si une hypothèse structurale a des chances d'être bonne et l'affiner ultérieurement à l'aide du programme précédent.

Le grand nombre de calculs effectués nous a amenés à rechercher la plus grande rapidité d'exécution. D'où quelques différences par rapport aux parties équivalentes du programme précédent.

1) Les valeurs de $\sin^2 \theta / \lambda^2$, $f_i(hkl)$, $q(hkl)$ sont déterminées au premier calcul et conservées ensuite en mémoire

2) Les coordonnées X_i , Y_i , Z_i sont exprimées en valeurs entières N_1 , N_2 , N_3 , telles que : $X_i = N_1/1000$; $Y_i = N_2/1000$; $Z_i = N_3/1000$. De même, les coefficients d_{ij} (§ II D) sont mis sous la forme $d_{ij} = N_4/12000$. Ceci limite au millième la précision sur les coordonnées X_i , Y_i , Z_i , ce qui est suffisant dans le cas général. Dans ces conditions, le calcul de la phase ϕ_{ij} par l'ordinateur est effectué en nombres entiers et non réels, d'où gain de temps.

3) Les calculs de sinus et cosinus étant relativement longs, nous définissons une fonction $G(I)$, telle que $G(I) = \cos(2\pi \frac{I}{1000})$. Cette fonction est calculée pour $0 < I < 1000$, et mise en mémoire. Elle permet de calculer les valeurs de $\cos \phi_{ij}$ et $\sin \phi_{ij}$, sans utiliser les fonctions sinus et cosinus. En effet, puisque X_i , Y_i , Z_i sont exprimés en millièmes, la phase ϕ_{ij} peut s'écrire :

$$\phi_{ij} = 2\pi (h_{ij}X_i + k_{ij}Y_i + l_{ij}Z_i) = 2\pi \frac{k}{1000}$$

Il suffit de ramener k entre 1 et 1000 à l'aide de la fonction MODULO. On a alors :

$$\cos \phi_{ij} = G(k) \quad \text{et} \quad \sin \phi_{ij} = G(|k-250|)$$

4) Si la structure est centrosymétrique, B_n (§ II E) est nul. Un test

C) AFFINEMENT DES VARIABLES

Les nombres N_i des valeurs différentes que prendront les variables x_i sont rentrées avec les données. La nature des variables et le pas de variation qui leur est affecté sont précisés dans une subroutine. Nous prendrons un exemple pour expliquer le mode d'écriture de ce sous-programme. Soient à traiter les variables :

	X(2)	X(3)	T(1)	T(2)	T(3)
Valeurs de départ	180	325	0.4	0.8	1.0
"Pas"de variation	10	5	0.1	0.1	0.2

Le calcul sera effectué de la façon suivante :

- 1) Les quatre premières variables ayant leur valeur de départ, T(3) prend successivement les valeurs : 1.0, 1.2, 1.4 etc...
- 2) C'est ensuite T(2) qui passe de 0.8 à 0.9, T(3) variant de nouveau comme en 1).
- 3) Lorsque T(2) a pris toutes les valeurs prévues, il est ramené à sa valeur de départ et on recommence le même processus en donnant à T(1) sa valeur suivante : 0.5. Et ainsi de suite jusqu'à ce que la dernière variable X(2) ait décrit tout son intervalle de variation.

Pour l'impression des résultats, il est nécessaire de préciser le nom des variables. Il faut aussi que leurs valeurs numériques soient imprimées en même temps que R. Le nom des variables est précisé par une instruction DATA. Les valeurs numériques sont inscrites pour chaque calcul dans le Tableau V(I), $I = 1,5$

N.B. La variable x étant modifiée de l'incrément Δx , il faut l'initialiser à la valeur $x_0 - \Delta x$ avant le cycle la modifiant si l'on veut que la première valeur soit x_0 .

On écrira en conséquence la suite d'instructions suivante :


```

DATA NAME/2HX2,2HX3,2HT1,2HT2,2HT3/
...
...
...
100 GO TO (110,120,130,140,150,99) LA
110 X(2)=X(2)+10
    X(3)=320
    RETURN
120 X(3)=X(3)+5
    T(1)=0.3
    RETURN
130 T(1)=T(1)+0.1
    T(2)=0.7
    RETURN
140 T(2)=T(2)+0.1
    T(3)=0.8
150 T(3)=T(3)+0.2
    V(1)=X(2)
    V(2)=X(3)
    V(3)=T(1)
    V(4)=T(2)
    V(5)=T(3)
    RETURN

```

Dans le cas où l'on traite moins de cinq variables, on procède de façon similaire. Reprenons le cas précédent avec seulement X(2), X(3) et T(1). Les instructions seront alors :

```

...
...
DATA NAME/2HX2,2HX3,2HT1,2HT2,2HT3/
...
...
...
100 GO TO (110,120,130,140,150,99) LA
110 X(2)=X(2)+10
    X(3)=320
    RETURN
120 X(3)=X(3)+5
    T(1)=0.3
    RETURN
130 T(1)=T(1)+0.1
    V(1)=X(2)
    V(2)=X(3)
    V(3)=T(1)
140 RETURN
150 RETURN

```


D) UTILISATION

1) Entrées

- 1- CARTE TITRE 18A4
- 2- NI nombre de positions indépendantes
- NHKL nombre de hkl
- ISENT = 0 structure centrosymétrique
- = 1 non centro
- ISUITI = 0 seul au dernier calcul
- 1 un autre calcul suit 4I4
- 3- N1, N2, N3, N4, N5 nombre de valeurs différentes que prendront les variables à traiter x_1, x_2, x_3, x_4, x_5
- Si on ne traite pas 5 variables, mais par exemple 3, alors
- N4 = 0 et N5 = 0 5I4
- 4- AR, BR, CR, ALR, BER, GAR, LAMBDA paramètres réciproques
- et longueur d'onde 7F10.6
- 5- H K L, I_{OBS} , Pondération
- nombre de cartes = NHKL 3I4, 2F10.2
- 6- X, Y, Z, T, P, NE, IT, NOM
- nombre de cartes = NI 3I4, 2F10.2, 2I4, 4X, A4
- 7- LX, NCX, LY, NCY, LZ, NCZ
- nombre de cartes = $\sum NE_i$ 3(I3,I2)
- LX, LY, LZ sont exprimés en fraction de 12
- 8- GA, GB, GC, PA, PB, DELF facteurs de Pépinsky et de 6F10.6
- diffusion anormale.

Pour 5, 6, 7, 8 se reporter au programme précédent.

2) Sorties

- 1- Au début du calcul : impression des données sauf des hkl, I_{obs}
- impression des positions équivalentes
- impression de SIO somme des intensités observées

2- Pour chaque calcul : n° d'ordre, valeur des variables traitées,
valeur de R

3- A la fin : impression de R minimum

impression de hkl , I_{obs} , I_{cal} , ΔI , $\Delta I/I_o$

3) Temps de calcul

Ce programme est relativement rapide. Sur CII 10070 par exemple,

- temps de compilation $\approx 1,54$ mn

- temps de calcul pour un problème caractérisé par : 8 atomes dans la maille

($= \sum_i NE_i$), 26 hkl , 252 calculs de R, centro symétrique $\approx 0,48$ mn

B I B L I O G R A P H I E

1. P. PASCAL - Nouveau traité de Chimie minérale, IX, 521, Masson Ed. Paris
2. H. BODE et G. TEUFER - Z. anorg. allg. Chem., 1956, 283, 18
3. H.L. WELLS et H.W. FOOTE - Am. J. Soc., 1897, 3, 466
4. G.C. HAMPSON et L. PAULING - J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 2702
5. R. HOPPE, K. BLINE et W. LIEBE - International Conference on Coordination Chemistry, Thavet Press, Margate, april 1959, S 132
6. R. HOPPE et B. MULLER - Die Naturwissenschaften, 1969, 1, S 35
7. R. COLLONGUES - La Non-Stoechiométrie, Masson Ed. Paris, 1971
8. G. TEUFER - Acta Cryst., 9, 539 (1956)
9. K. KNOX - Acta Cryst., 14, 583 (1961)
10. M. STEINFINK et J.H. BURNS - Acta Cryst., 7, 823 (1964)
11. J. PORTIER, A. TRESSAUD et J.L. DUPIN - C.R. Acad. Sci., 270 C, 1970, 216-218
12. R.D. SHANNON et C.T. PREWITT - Acta Cryst., B 25, 925-946 (1969)
13. J.B. GOODENOUGH - Progress in Solid State Chemistry, vol. 5, 231, Pergamon Press.
14. M. POULAIN, M. DRIFFORD et J. LUCAS - C.R. Acad. Sci., 272, 1971, 638
15. K. KNOX, R.G. SHULMAN et S. SUGANO - J. Chem. Phys., 40-7, 1964, 1897
16. FERGUSSON, D.L. WOOD et K. KNOX - J. Chem. Phys., 39-4, 1963, 881
17. A.K. CHEETHAM, B.E.F. FENDER, D. STEELE, R.I. TAYLOR et B.T.M. WILLIS - Solid State Communications, vol. 8, 171, 1970
18. B.T.M. WILLIS - Proc. Br. Ceram. Soc., 1, 9 (1964)
19. J.B. FORSYTH et M. WELLS - Acta Cryst., 12, 412 (1959)

20. F.H. MOORE - Acta Cryst., 16, 1163 (1963)
21. G.H. STOUT et L.H. JENSEN - X Ray-Structure Determination, Mac Millan Company, New-York, 1968, 456
22. D.F. GRAND, R.G.G. KILLEAN et J.L. LAWRENCE - Acta Cryst., 25, 374 (1969)
23. L.A. BURSILL et B.G. HYDE - J. of Solid State Chem., 1972, 4, 430

V U :

Le Président de la Thèse

V U :

Le Directeur de Thèse

VU et APPROUVE

RENNES, 1e

Le Directeur de l'U.E.R.

VU pour autorisation

RENNES, 1e

Le Président de l'Université de RENNES.

C. CHAMPAUD

